

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Années 1921-1922

N° 13

Contribution à l'étude de l'action de l'eau oxygénée
sur le plomb et quelques-uns de ses composés

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

présentée et soutenue le Juillet 1922

PAR

VICTOR ZOTIER

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE
PREMIERS PRIX ET MENTIONS HONORABLES

JURY { MM. LEBEAU, *Président.*
BOUGAULT, *Professeur.*
DAMIENS, *Agrégé.*

PARIS

TYPOGRAPHIE FIRMIN-DIDOT

56, RUE JACOB, 56

1922

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1921-1922

N° 13

Contribution à l'étude de l'action de l'eau oxygénée
sur le plomb et quelques-uns de ses composés

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

présentée et soutenue le Juillet 1922

PAR

VICTOR ZOTIER

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE
PREMIERS PRIX ET MENTIONS HONORABLES



JURY { MM. LEBEAU, *Président.*
BOUGAULT, *Professeur.*
DAMIENS, *Agrégé.*

PARIS

TYPOGRAPHIE FIRMIN-DIDOT & C^{ie}
56, RUE JACOB, 56

1922

Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. H. GAUTIER, *Doyen*, O. ✱, Q I.
RADAIS, *Assesseur*, ✱, Q I.
G. DURSENT, *Secrétaire*, ✱, Q I.

PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut, C. ✱, Q I. Botanique Générale.
VILLIERS, ✱, ✱ I. Chimie analytique.
H. GAUTIER, O. ✱, Q I. Chimie minérale.
RADAIS, ✱, Q I. Cryptogamie.
BÉHAL, Membre de l'Institut, C. ✱, Q I. Chimie organique.
PERROT, O. ✱, Q I. Histoire Naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, ✱, Q I. Zoologie.
BERTHELOT, Membre de l'Institut, Q I. Physique.
GRIMBERT, ✱, Q I. Chimie biologique.
LEBEAU, O. ✱, Q I. Pharmacie chimique.
GUERBET, Q I. Toxicologie.
DELÉPINE, ✱, Q I. Hydrologie et Hygiène.
BOUGAULT, Q I. Pharmacie galénique.

Doyen honoraire : M. GUIGNARD, C. ✱, Q I.
Professeur honoraire : M. MOUREU, O. ✱, Q I.

CHARGÉS DE COURS

MM. TASSILLY, ✱, Q I. Minéralogie.
MARC HONNORAT, ✱, Q I. Législation et Déontologie pharmaceutiques.
GUÉRIN, Q I. Cryptogamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET, Q I.	MM. GUÉRIN, Q I.	MM. LAUNOY, ✱, Q A.
DAMIENS, Q A.	LUTZ, Q I.	HERISSEY, ✱, Q I.
TASSILLY, ✱, Q I.	GORIS, ✱, Q I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ ✱, Q I. Chimie générale.
COUSIN, Q I. Chimie analytique.
SOUÈGES, Q A. Micrographie.
LEROUX, Q I. Physique.
DEVAL, Q I. Microbiologie.
JAVILLIER, ✱, Q I. Travaux généraux de 4^e année.

Chef du Laboratoire des Examens pratiques : M. JAVILLIER, ✱, Q I.
Bibliothécaire en Chef : M. DORVEAUX, Q I.

AVANT-PROPOS

C'est l'observation fortuite d'un fait, depuis longtemps connu, qui a été le point de départ de notre travail. Ayant eu, dans l'exercice de notre profession, à préparer le mélange suivant :

Eau oxygénée	100 gr.
Eau blanche	400 gr.,

nous eûmes la surprise de constater que le mélange de ces corps provoque une coloration brune et un abondant dégagement gazeux. Le gaz formé est évidemment de l'oxygène et la substance brune, du bioxyde de plomb. Une rapide recherche bibliographique nous apprenait que nous n'étions pas les premiers à faire cette constatation ; la réaction de l'eau oxygénée sur l'extrait de Saturne est, en effet, mentionnée dans le premier Dictionnaire de Chimie de Wurtz.

Nous eûmes la curiosité de rechercher les relations quantitatives qui peuvent exister entre le volume d'eau oxygénée employée et la quantité de bioxyde de plomb formé. Cette étude a été résumée dans un mémoire présenté à la Société chimique de France le 12 mars 1914.

Dans un esprit de généralisation, nous avons, avant de commencer ces recherches, étudié l'action de l'eau oxygénée sur les solutions alcalines d'oxyde de plomb. Cette réaction présente certaines analogies avec la première ; le bioxyde se forme généralement en plus grande quantité, ce qui permet de mieux saisir les modalités de la réaction. C'est pourquoi l'étude des solutions alcalines a précédé celle des sels basiques. Les résultats

de ce travail ont été communiqués à la Société chimique le 16 décembre 1912.

Il était tout naturel d'étendre ces recherches aux sels neutres de plomb et aux oxydes de ce métal. La guerre nous a empêché alors de donner à cette étude tout le développement que nous aurions désiré. Nous avons dû nous borner à consigner dans une note présentée à la Société chimique le 4 septembre 1917, les résultats acquis de mars à juillet 1914.

Enfin, dans le cours de nos expériences, nous avons fait quelques remarques touchant plus ou moins directement l'eau oxygénée ou les composés du plomb. Une étude sommaire de ces faits a été soumise à la Société chimique le 4 septembre 1917.

Nous ne pensions pas que ces recherches deviendraient la substance d'une thèse future. Nous avons eu, à la fin de la guerre, l'honneur d'être placé sous les ordres indirects de Monsieur le Professeur Perrot, alors qu'il était Adjoint technique à la Direction du Service de Santé de la 14^e Région. Au cours d'une de ses inspections, nous lui présentâmes notre travail et, avec sa bienveillance coutumière, il nous engagea à poursuivre cette étude afin d'en faire un sujet de Doctorat.

Monsieur le Professeur Lebeau, à qui nous fûmes présenté, a bien voulu agréer notre travail et nous faire l'honneur d'être notre Président de thèse. Nous le prions de bien vouloir accepter l'hommage de notre reconnaissance et de notre profond respect.

Monsieur le Professeur Bougault a bien voulu nous honorer en acceptant de faire partie de notre jury. Nous lui adressons l'expression de nos sentiments respectueux et reconnaissants.

Monsieur le Professeur Agrégé Damiens ne nous a pas ménagé ses encouragements pour mener à bonne fin nos dernières recherches; qu'il veuille bien recevoir l'humble témoignage de notre gratitude.

Cette thèse comprend quatre parties. Dans la première, nous passerons rapidement en revue quelques propriétés générales de l'eau oxygénée, nous ferons la mise au point de certains procédés d'analyse relatifs à l'eau oxygénée et à quelques composés du plomb; nous dirons, enfin, quelques mots sur l'attaque du bioxyde de plomb par les acides. Dans les autres parties, nous étudierons l'action de l'eau oxygénée sur le plomb, les oxydes et les sels de ce métal. (V. table des matières.)

Nous placerons ici quelques observations importantes :

1° Sauf de rares exceptions, nous n'avons utilisé que de l'eau oxygénée étendue (5 à 20 volumes). Avec l'eau oxygénée concentrée, les réactions sont trop violentes pour se prêter à des recherches quantitatives.

2° Quand nous aurons étudié l'influence qu'exerce un facteur sur une réaction, les conclusions que nous tirerons ne s'appliqueront que dans l'intervalle considéré des variations de ce facteur.

3° Pour étudier une réaction dans des conditions déterminées, nous avons toujours fait plusieurs séries d'expériences semblables afin de mieux étayer les conclusions qui en découlent. Nous nous bornerons, le plus souvent, à ne citer que les résultats d'une série d'essais.

4° Nous considérerons comme bioxyde de plomb (PbO^2) et appellerons ainsi tout oxyde supérieur de plomb formé dans le cours d'une réaction, lorsqu'aucun fait ne permettra de supposer qu'on se trouve en présence d'un oxyde plus riche en oxygène. Nous réserverons, dans le cas contraire, le nom « peroxyde de plomb » (PbO^3) au corps formé.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. G. BREDIG et MÜLLER VON BERNEK (*Zeit. physik. Ch.*, p. 238; 1899).
2. RETTER (*Zeit. f. angew. Chem.*, 7, p. 126; 1894).
3. POLLECK (*D. Ch. G.*, 27, p. 1051; 1894).
4. FAIRLEY (*Chem. Soc.*, 31, p. 125; 1877).
5. V. ZOTIER (*Bull. Soc. Ch. F.*, (4), 13, p. 61; 1913).
6. H. ENDEMANN (*Zeit. f. angew. Chem.*, 22, p. 673).
7. O. LUNING (*Zeit. f. angew. Chem.*, 22, p. 1549).
8. SCHENBEIN (*Journ. f. prakt. Ch.*, 74, p. 315; 1858).
9. LÖWENTAL (*Zeit. anal. Ch.*, 3, p. 176; 1866).
10. FRANCKE (*Zeit. physik. Ch.*, 16, p. 463; 1895).
11. TANATAR (*D. Ch. G.*, 1, 33, p. 205; 1900).
12. K. EBBS et F. W. RIXON (*Zeit. elektroch.*, 9, p. 268; 1903).
13. DOLEZALEK et K. FINCKH (*Zeit. anorg. Ch.*, 51, p. 327; 1906).
14. CUMMING (*Zeit. elektroch.*, 13, p. 19 et 40; 1907).
15. V. ZOTIER (*Bull. Soc. Ch. F.*, (4), 21, p. 243; 1917).
16. LUX (*Zeit. anal. Ch.*, 49, p. 153).
17. SCHLOSSBERG (*Zeit. anal. Ch.*, 41, p. 740).
18. A. CHWALA et COLLE (*Gazz. Chim. ital.*, 41, p. 551; 1911 et *Zeit. anal. Ch.*, 50, p. 209; 1911).
19. G. DENIGÈS (*Précis de Chimie analytique*, 3^{me} édition, p. 385).
20. SENDERENS (*Bull. Soc. Ch. F.*, (3), 11, p. 324; 1894).
21. THENARD (*Ann. Phys. et Chim.*, 9, p. 316; 1818).
22. THENARD (*Ann. Phys. et Chim.*, 9, p. 441; 1818).
23. SCHÖNE (*Ann. Chem. Ph. Lieb.*, 196, p. 72; 1879).
24. MARTINON (*Bull. Soc. Ch. F.*, nouv. sér. 43, p. 338; 1885).
25. GIGLI (*Chem. Zeit.*, 17, p. 180).
26. GMELIN-KRÄNT (article eau oxygénée, p. 142).
27. WILLM et HANRIOT (*Traité de Chimie*, t. I, p. 259; 1888).
28. WURTZ (*Dictionnaire de Chimie*, 2^{me} suppl. p. 357).
29. A. S. LÖEVENHART et J. H. KASTLE (*Am. ch. Journ.*, 29, p. 397; 1903).
30. LEMOINE (*Bull. Soc. Ch. F.*, (4), 19, p. 401; 1916).
31. SCHÖNE (*Ann. Chem. Ph. Lieb.*, 196, p. 58; 1879).
32. SCHÖNBEIN (*Journ. f. prakt. Ch.*, 93, p. 24).

33. HERTZ (*Zeit. anorg. Ch.*, 31, p. 450; 1902).
34. A. GUILLAUMIN (*Thèse Doct. Pharm.*, Paris, 1903).
35. STRUVE (*C. R.*, 68, p. 1551).
36. E. BAILEY (*Phil. Mag.*, 5, 7, p. 426-429; 1879).
37. P. JANNASCH et ses élèves (*D. ch. G.*, 26, p. 1496; 1893).
38. E. RUPP (*Chem. Centr. Blätt*, I, p. 542; 1904).
39. P. JANNASCH (*Zeit. anorg. Chem.*, 8, p. 305; 1895).
40. TENNEY (*Am. ch. Journ.*, p. 413; 1884).
41. HOLLARD (*Bull. Soc. Ch. F.*, (3), 29, p. 146; 1903 et 31, p. 239; 1904).
42. V. ZOTIER (*Bull. Soc. Ch. F.*, (4), 21, p. 241; 1917).
43. V. ZOTIER (*Bull. Soc. Ch. F.*, (4), 15, p. 402; 1914).

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	III
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.	VI
PREMIÈRE PARTIE. Études préliminaires.	1
I. Considérations générales sur l'eau oxygénée.	1
II. Sur le dosage de l'acidité de l'eau oxygénée.	2
III. Recherche du bioxyde de plomb et de l'eau oxygénée en présence l'un de l'autre.	4
IV. Attaque du bioxyde de plomb par les acides.	5
V. Sur le dosage du bioxyde de plomb.	8
A. Méthode de Lux	9
B. Méthode de Schlossberg	11
C. Comparaison des résultats fournis par les deux méthodes.	14
VI. Dosage des sels basiques de plomb	16
A. Dosage des sels basiques de plomb.	17
B. Ajustage d'une solution d'acétate basique de plomb à une basicité et un titre déterminés.	19
DEUXIÈME PARTIE. Action du plomb sur l'eau oxygénée. . . .	21
I. Plomb et eau oxygénée en milieu neutre.	22
II. Plomb et eau oxygénée en présence de soude.	23
A. Variable : Agitation.	23
B. Variable : Température.	24
C. Variable : Eau oxygénée.	25
D. Variable : Plomb.	25
E. Variable : Soude.	26
F. Variable : Eau.	27
G. Mécanisme de la réaction.	27

III. Plomb et eau oxygénée en présence d'ammoniaque ou de carbonate de soude.	28
IV. Plomb et eau oxygénée en milieu acide.	29
V. Résumé des conclusions de la deuxième partie.	33
TROISIÈME PARTIE. Oxydes de plomb et eau oxygénée.	34
I. Bioxyde de plomb et eau oxygénée en milieu neutre.	34
A. Essais préliminaires.	36
B. Variable : Agitation.	37
C. Variable : Température.	39
D. Variable : Eau oxygénée.	39
E. Variable : Bioxyde de plomb.	41
F. Variable : Eau.	43
G. Mécanisme général de la réaction.	43
II. Bioxyde de plomb et eau oxygénée en milieu alcalin (soude).	45
A. Variable : Soude.	45
B. Variable : Température.	47
C. Variable : Eau oxygénée.	47
D. Variable : Eau.	48
III. Bioxyde de plomb et eau oxygénée en milieu alcalin (ammoniaque et sels à réaction alcaline).	49
A. Bioxyde de plomb et eau oxygénée en présence d'ammoniaque.	49
B. Bioxyde de plomb et eau oxygénée en présence de carbonate de soude.	50
C. Bioxyde de plomb et eau oxygénée en présence de borate de soude.	51
IV. Bioxyde de plomb et eau oxygénée en présence de certains sels neutres.	51
V. Bioxyde de plomb et eau oxygénée en milieu acide.	52
A. Bioxyde de plomb et eau oxygénée en présence d'acide azotique.	53
1° Variables : Eau oxygénée et acide azotique.	53
2° Variable : Eau.	57
B. Bioxyde de plomb et eau oxygénée en présence d'autres acides.	57
1° Essais qualitatifs.	58
2° Essais quantitatifs.	58
3° Cas de l'acide citrique.	59
VI. Résumé des conclusions relatives à l'action de l'eau oxygénée sur le bioxyde de plomb.	62
VII. Protoxyde de plomb et eau oxygénée	63
A. Préparation du protoxyde de plomb pur.	63
B. Essais qualitatifs.	64
C. Essais quantitatifs.	64

1° Variable : Eau oxygénée.	64
2° Variable : Protoxyde de plomb.	65
D. Interprétation de la réaction.	65
E. Protoxyde de plomb et eau oxygénée en milieu alcalin.	66
VIII. Hydrate d'oxyde de plomb et eau oxygénée en milieu neutre.	67
A. Préparation de l'hydrate d'oxyde de plomb pur.	67
B. Essais qualitatifs.	69
C. Essais quantitatifs.	69
IX. Solutions alcalines d'oxyde de plomb et eau oxygénée.	70
A. Variable : Température.	72
B. Variable : Eau oxygénée.	73
C. Variable : Solution alcaline d'oxyde de plomb.	77
D. Variable : Soude.	78
E. Variable : Eau.	82
F. Détermination quantitative du bioxyde de plomb formé dans la première phase de la réaction.	85
G. Mécanisme général de la réaction.	91
H. Résumé de l'étude de l'action de l'eau oxygénée sur le protoxyde de plomb.	92
X. Oxyde Pb^3O^4 et eau oxygénée	93
A. Préparation d'un oxyde intermédiaire de plomb pur.	93
B. Essais qualitatifs.	94
C. Essais quantitatifs.	94
1° Variable : Eau oxygénée.	95
2° Variable : Température.	96
3° Oxyde Pb^3O^4 et eau oxygénée en présence de soude.	97
4° Oxyde Pb^3O^4 et eau oxygénée en présence de carbonate de soude.	97
D. Résumé de l'étude de l'action de l'oxyde Pb^3O^4 sur l'eau oxygénée.	98
QUATRIÈME PARTIE. Sels de plomb et eau oxygénée.	99
I. Sels neutres de plomb et eau oxygénée.	99
A. Généralités.	100
B. Cas particuliers.	101
1° Acétate neutre de plomb.	101
2° Sulfure de plomb.	102
3° Iodure de plomb.	102
II. Sels basiques de plomb et eau oxygénée.	103
A. Préparation de solutions types d'acétates basiques de plomb.	104
B. Essais qualitatifs.	104
C. Variable : Electrolyte.	106
D. Variable : Eau oxygénée.	107
E. Variable : Acétate tribasique de plomb.	109

F. Variable : Basicité du sel.	111
G. Variable : Température.	113
H. Variable : Eau.	115
I. Détermination du bioxyde de plomb formé dans la première phase de la réaction.	117
J. Analogies de la réaction avec celle de l'eau oxygénée sur les solutions alcalines d'oxyde de plomb.	117
K. Propriétés de la solution de bioxyde de plomb dans les acétates basiques de plomb.	119
1° Stabilité de la solution.	120
2° Propriétés oxydantes.	120
3° Caractère colloïdal de la solution.	120
4° Spectre d'absorption de la solution.	121
5° Nature de la solution.	121
L. Mécanisme général de la réaction.	122
M. Résumé de l'action de l'eau oxygénée sur les sels de plomb.	123
CONCLUSIONS GÉNÉRALES.	125

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDES PRÉLIMINAIRES

I. Considérations générales sur l'eau oxygénée.

Notre thèse a pour objet l'étude détaillée de certaines réactions de l'eau oxygénée. C'est la raison pour laquelle nous rappellerons les caractères généraux de cette substance, caractères que nous retrouverons dans le cours de notre travail.

L'eau oxygénée est un corps endothermique, à partir de $H^2O + O$, qui se décompose avec la plus grande facilité en oxygène et en eau. Cette particularité suffit à expliquer la plupart des propriétés de cette substance.

1° La décomposition de l'eau oxygénée est très activée en présence de certains catalyseurs : fibrine, mousse de platine, etc.

2° L'eau oxygénée est un oxydant énergique; elle réagit tantôt au sens courant du mot : transformation des composés au minimum en composés au maximum; tantôt elle donne naissance à des composés du type eau oxygénée, c'est-à-dire à des corps dans lesquels deux atomes d'oxygène sont unis entre eux (persels, peroxydes organiques, etc.).

3° L'eau oxygénée réagit sur certains composés riches en oxygène; dans ces réactions, les deux substances : eau oxygénée et corps antagoniste, perdent une partie de leur oxygène; l'action de l'eau oxygénée sur le permanganate de potassium est l'exemple classique de ce type de réactions.

L'instabilité de l'eau oxygénée se manifeste nettement en présence d'un alcali fixe; celui-ci se conduit comme un cata-

lyseur faible, mais il semble qu'une réaction plus complexe intervienne dans ce cas. En effet, une partie de l'eau oxygénée est comme fixée, immobilisée chimiquement par l'alcali. Schœnbein a trouvé, par exemple, que le coefficient de partage de l'eau oxygénée entre l'eau et l'éther est modifié par l'addition de soude. D'autre part, G. Bredig et Müller von Bernek (1) ont montré que le point de congélation d'un mélange de soude et d'eau oxygénée est inférieur à la somme des abaissements obtenus avec les deux solutions séparées; les auteurs en concluent que, lors du mélange de l'eau oxygénée à l'alcali, des molécules disparaissent. Enfin, Calvert, sur l'instigation de Bredig, a démontré que la vitesse de saponification de l'éther acétique par la soude est diminuée par l'addition d'eau oxygénée.

Il semble donc que, lorsqu'on mélange un alcali fixe et de l'eau oxygénée, il se forme un nouveau composé; celui-ci pourrait être du bioxyde de sodium. En effet : 1° Retter (2) et Pollek (3) ont montré que les propriétés chimiques d'une solution de bioxyde de sodium sont celles d'une solution alcaline d'eau oxygénée. 2° Fairley (4) a préparé le composé $\text{Na}_2\text{O}_2, 8 \text{H}_2\text{O}_2$, en faisant réagir la soude en excès sur l'eau oxygénée et en évaporant le mélange dans le vide. 3° Nous avons constaté (5) que le bioxyde de plomb accélère la décomposition du bioxyde de sodium dissous tout comme il active celle de l'eau oxygénée; enfin nous avons remarqué que si dans les réactions où interviennent un composé du plomb, de l'eau oxygénée et de la soude, on remplace ces deux derniers corps par une solution de bioxyde de sodium, on obtient des résultats qualitativement comparables.

II. Sur le dosage de l'acidité de l'eau oxygénée.

Depuis la guerre, nous n'avons pas trouvé dans le commerce, de l'eau oxygénée neutre. Lorsque l'emploi d'un tel réactif est indiqué, il est nécessaire de déterminer l'acidité du produit commercial afin de pouvoir la corriger.

Le Codex de 1908 s'exprime ainsi sur cette question : « Dans

50 cc. d'eau oxygénée, verser deux gouttes de solution de phtaléine, puis de la solution de soude normale jusqu'à saturation : vous ne devrez pas employer plus de 0 cc. 5 de soude. »

Certains auteurs conseillent d'ajouter un excès d'alcali N/10 à l'eau oxygénée et de titrer cet excès par un acide décinormal.

V. Coblentz et O. May préfèrent l'emploi du méthylorange comme indicateur.

II. Endemann (6) trouve que le dosage direct de l'acidité de l'eau oxygénée donne des résultats inexacts du simple au double environ; il met en cause le bioxyde de sodium qui se forme quand on mélange la soude à l'eau oxygénée, ce bioxyde étant sans action sur la phtaléine. L'auteur conseille de faire bouillir l'eau oxygénée, additionnée d'une quantité connue de soude 0,2 N, jusqu'à destruction complète de la première substance; après refroidissement, on titre l'excès de soude par HCl 0,2 N.

O. Luning (7) contredit les résultats d'Endemann; il considère que le titrage à froid, sans destruction préalable de l'eau oxygénée, donne de bons résultats.

Pour nous faire une opinion personnelle, nous avons repris ces expériences. La destruction de l'eau oxygénée par la soude et la chaleur est une opération assez longue. Si l'on emploie un bec Bunsen comme source de chaleur, il faut proscrire l'emploi d'une capsule en porcelaine, car, pendant la chauffe, la soude absorbe une notable quantité d'acide carbonique. Nous opérons de la façon suivante : on chauffe le liquide dans une fiole conique fermée par un bouchon dans lequel passe un entonnoir à douille longue (25-30cm.) et coupée en biseau; on ajoute 1-2 gr. de sulfate de baryum pour régulariser l'ébullition et réduire la longueur de l'opération. La destruction est pratiquement complète après une heure et demie de chauffe.

Nous avons dosé l'acidité de l'eau oxygénée (titrant de 8 à 13 volumes) sur cinq échantillons du commerce. Trois méthodes ont été employées : 1° détermination directe; 2° addition d'un excès de soude et titrage de cet excès; 3° addition d'un excès de soude, destruction de l'eau oxygénée par la chaleur et titrage de l'excès d'alcali. Dans le tableau ci-dessous, l'acidité est

exprimée en cc. d'acide décinormal pour 100 cc. d'eau oxygénée.

	1°	2°	3°
1	5,2	7,2	1,8
2	7,4	9,6	4,2
3	17,6	19,8	14,6
4	20,0	22,8	16,4
5	22,2	24,6	19,2

La détermination directe (1°) et surtout la méthode par différence (2°) donnent des résultats trop forts. La troisième méthode doit être la seule employée.

Nous avons essayé d'utiliser le bioxyde de plomb comme agent de destruction de l'eau oxygénée. La rapidité de l'opération est singulièrement augmentée, mais les résultats ne sont pas satisfaisants.

III. Recherche du bioxyde de plomb et de l'eau oxygénée en présence l'un de l'autre.

Nous serons fréquemment appelé à faire cette recherche ; nous devons donc faire choix d'une méthode permettant d'atteindre ce but.

De tous les réactifs de l'eau oxygénée, celui qui nous est apparu à la fois le plus sensible et le mieux applicable dans les conditions de nos expériences, est le réactif phtaléine-hémoglobine. La formule que nous utilisons est la suivante : hémoglobine : 1 centigr., réactif de Meyer : 5 cc., eau distillée : 45 cc. Pour la recherche de l'eau oxygénée, on ajoute 1 cc. de liquide à essayer, à 5 cc. de réactif et on opère en présence d'un témoin : 1 cc. d'eau + 5 cc. de réactif. Sensibilité : huit dix-millionièmes.

Nous aurons souvent à rechercher l'eau oxygénée dans des liquides fortement alcalinisés par la soude ou en présence d'acétate de plomb. Dans ce dernier cas, le sel de plomb interdit l'emploi direct du réactif parce qu'il en précipite l'hémoglobine ;

il faut, au préalable, précipiter et redissoudre l'oxyde de plomb par la soude et étendre d'un peu d'eau. La quantité d'alcali sera réduite au minimum car il faut savoir que le réactif de Meyer perd de sa sensibilité en présence d'un excès de soude. C'est ainsi qu'en présence de 2 cc. de soude et dans les conditions de recherche exposées ci-dessus, la sensibilité n'est plus que de six-millionièmes.

Pour rechercher le bioxyde de plomb en l'absence d'eau oxygénée, nous avons utilisé la réaction bien connue qu'il donne avec l'iodure de potassium : mise en liberté d'iode. Cette réaction n'est évidemment pas spécifique, mais dans les conditions de nos expériences et en l'absence d'eau oxygénée, elle est caractéristique. Le réactif que nous employons a la composition suivante : glycérolé d'amidon : 5 gr., acide acétique : 2 cc., iodure de potassium exempt de carbonate et d'alcali : 0 gr 25, solution saturée de sulfate de sodium : 100 cc.,¹. Pour l'emploi, on superpose à 5 cc. de réactif, 2 cc. de liquide à examiner; on place le tube devant une feuille de papier blanc et on observe, le dos tourné à une fenêtre. Le bioxyde de plomb provoque l'apparition d'un disque bleu au niveau de séparation des liquides. Limite de sensibilité : sept cent-millièmes.

S'il faut rechercher, dans la même solution, le bioxyde de plomb et l'eau oxygénée, celle-ci sera caractérisée par le réactif de Meyer. Pour séparer le bioxyde de plomb, on traitera le liquide par du bicarbonate de sodium si elle est alcaline (voyez V) ou par un excès de sulfate de sodium si elle est acéto-plombique; on centrifugera, on lavera plusieurs fois à l'eau et on recherchera le bioxyde de plomb dans le culot de centrifugation.

IV. Attaque du bioxyde de plomb par les acides.

Cette étude préliminaire tire sa raison d'être de l'emploi de l'acide azotique dans certaines méthodes de dosage du bioxyde de plomb dont nous ferons application dans la suite. Il nous a

1. La glycérine du glycérolé assure la conservation du réactif et le sulfate de sodium augmente sa densité.

semblé intéressant d'étendre cette étude à quelques autres acides. La question de l'attaque du bioxyde de plomb par les acides azotique et sulfurique a donné lieu à quelques controverses et, de nos jours, on imprime encore que ces acides sont sans action sur le bioxyde de plomb.

Schœnbein (8) signale que le minium (mais non le bioxyde de plomb) se dissout dans les acides acétique et phosphorique.

Lœventhal (9) montre que l'inexactitude de la méthode de dosage du bioxyde de plomb par l'acide azoteux en présence d'acide azotique, est due à l'attaque du bioxyde par ce dernier acide.

Francke (10) nie l'attaque du bioxyde de plomb par l'acide azotique.

Tanatar (11) considère le bioxyde de plomb comme se dissolvant lentement dans l'acide sulfurique concentré.

K. Ebbs et F. W. Rixon (12) montrent que non seulement l'acide sulfurique concentré dissout le bioxyde de plomb, mais que l'acide à 109 p. 1000 en dissout 0 gr. 42 par litre.

Dolezalek et K. Finkh (13) soutiennent que le bioxyde de plomb est soluble dans l'acide sulfurique, mais seulement dans certaines conditions; ils font une distinction entre le bioxyde obtenu par hydrolyse des sels plombiques et fraîchement préparé et celui qui est ancien ou obtenu par voie électrolytique ou chimique. Les deux formes sont solubles dans l'acide sulfurique concentré (la première : 99 millimol. 5 p. 1000, la seconde : 10 millimol. p. 1000). Avec la première forme, le corps de fond se transforme lentement en sulfate de plomb, ce qui ne se produit pas avec la seconde. Dans l'acide sulfurique dilué, la première forme est soluble si la concentration de l'acide est au moins égale à 950 p. 1000; la seconde forme n'est pas attaquée par l'acide dilué. La première forme se transforme assez rapidement en la seconde surtout en présence de la lumière.

Cumming (14) étudie la solubilité du bioxyde de plomb dans l'acide azotique de diverses concentrations; ce chimiste ne dit pas si le bioxyde est décomposé.

Il est hors de doute que le bioxyde de plomb est attaqué par

les acides azotique et sulfurique. En 1917 (15), nous avons signalé ce fait sans avoir eu connaissance des travaux antérieurs. Notre travail, commencé en juin 1914, n'avait pu être, du fait de la guerre, complété par des recherches bibliographiques. Dans le même mémoire, nous faisons connaître que l'acide phosphorique décompose également le bioxyde de plomb. Dans toutes ces actions, il se forme le sel de protoxyde de plomb correspondant. Nous avons repris ces expériences en employant du bioxyde de plomb acheté en 1914, c'est-à-dire avec un produit dont la préparation datait d'au moins sept ans et nous avons obtenu les mêmes résultats.

De nouvelles expériences portant sur les acides azotique, phosphorique et sulfurique nous ont montré que :

1° Les solutions d'acide à 20 p. 100 décomposent le bioxyde de plomb. Si l'on ajoute 7 milligr. de bioxyde de plomb, fraîchement précipité de sa solution alcaline, à 100 gr. d'acide à 20 p. 100, le bioxyde est décomposé en 6 heures (NO^3H), 27 heures (SO^4H^2), 4 jours (PO^4H^3). L'attaque est très activée par la chaleur.

2° Le bioxyde de plomb se dissout dans les acides ; il est probable que le bioxyde n'est attaqué qu'après dissolution. L'acide phosphorique est l'acide qui dissout le mieux et attaque le moins le bioxyde de plomb. On peut se demander si les coefficients de solubilité du bioxyde de plomb dans les acides azotique et sulfurique, coefficients établis par divers auteurs, ne se rapportent pas plutôt à un mélange de bioxyde et de sel de protoxyde de plomb qu'au bioxyde. En effet, les essais suivants montrent que la décomposition est sensible dès que le bioxyde est entré en solution dans l'acide : on verse d'une part, quelques gouttes de solution alcaline de bioxyde de plomb dans 10 cc. d'acide concentré (NO^3H ou SO^4H^2) et on dilue dans 50 cc. d'eau ; ces opérations sont faites en évitant toute élévation de température pour ne pas mettre en cause la chaleur. On ajoute d'autre part, la même quantité de solution plombique à un mélange de 10 cc. d'acide et de 50 cc. d'eau. On constate, dans les solutions nitriques, un précipité de bioxyde de plomb plus abondant dans le deuxième cas que dans le premier et, dans les solutions sulfu-

riques, un précipité brun dans le second cas et blanc (PbSO_4) dans le premier.

Nous avons étudié succinctement l'action de quelques acides organiques sur le bioxyde de plomb. Nous n'avons retenu que ceux qui seront utilisés ultérieurement dans la réaction du bioxyde de plomb sur l'eau oxygénée en milieu acide. Le cas de ces acides est très différent de celui des acides minéraux étudiés ci-dessus, car à la décomposition éventuelle du bioxyde de plomb avec formation de sel de protoxyde de plomb, peut s'ajouter l'oxydation de l'acide. Voici brièvement exposés, nos résultats :

1° *Les acides formique, acétique, lactique, citrique, tartrique et trichloracétique sont oxydés par le bioxyde de plomb.* Il se dégage de l'acide carbonique. Sans vouloir trop nous écarter de notre sujet, nous ajouterons qu'il se forme, avec l'acide citrique, de l'acétone et avec l'acide trichloracétique, du chlore.

2° En faisant réagir 10 cc. d'une solution, contenant une molécule d'acide par litre, sur 2 centigrammes de bioxyde de plomb, on constate que la vitesse de décomposition du bioxyde décroît du premier au dernier des acides ci-après : *oxalique, tartrique, citrique, formique, lactique, acétique, nitrique, trichloracétique, sulfurique et phosphorique* ¹.

V. Sur le dosage du bioxyde de plomb.

Dans le cours de notre travail, nous aurons très fréquemment à doser le bioxyde de plomb dans des liquides sodiques ou acéto-plombiques. Comme le bioxyde de plomb est plus ou moins soluble en présence des alcalis fixes ou des acétates basiques de plomb, il est nécessaire de le précipiter en vue de son dosage. L'addition d'un acide permettrait évidemment d'atteindre ce but, mais, en ce faisant, on exposerait le bioxyde à l'attaque de l'acide.

L'expérience nous a montré que pour précipiter complètement le bioxyde de plomb de ses solutions sodiques, il faut, s'il ne l'est

1. Nous avons fait figurer les acides minéraux dans ces essais.

déjà, diluer le liquide de façon à ce qu'il renferme au plus 1 p. 100 de soude, puis ajouter du bicarbonate de sodium à raison de 2 gr. 4 par gramme de soude contenu dans la solution.

Pour séparer le bioxyde de ses solutions acéto-plombiques, il suffit d'ajouter une quantité suffisante d'électrolyte, un sel de métal alcalin de préférence. On évitera l'emploi de sels (sulfate, phosphate) qui forment avec le plomb des précipités insolubles lesquels seraient gênants dans le dosage du bioxyde de plomb.

La détermination quantitative du bioxyde de plomb peut se faire par voies pondérale ou volumétrique. Nous avons, au début de nos recherches (1912), utilisé la méthode pondérale : traitement du bioxyde par l'acide nitrique étendu pour dissoudre le protoxyde de plomb éventuellement présent, lavages à l'eau pour éliminer le nitrate de plomb et dessiccation à 100°. Ce procédé beaucoup plus long que les méthodes volumétriques n'est pas plus exact que celles-ci du fait de l'attaque du bioxyde de plomb par l'acide azotique ; c'est même à son emploi réitéré que nous devons d'avoir soupçonné cette décomposition.

Les méthodes de dosage volumétrique du bioxyde de plomb sont nombreuses. Deux d'entre elles méritent de retenir notre attention parce qu'elles sont applicables dans les conditions de nos expériences : les méthodes de Lux (16) et de Schlossberg (17).

A. Méthode de Lux. — Le bioxyde de plomb est réduit par l'acide oxalique en présence d'acide azotique :



L'acide oxalique est employé en quantité connue et en excès ; on titre cet excès par le permanganate. La réaction se fait vers 60-70°.

Frésenius, dans son traité d'analyse quantitative, prescrit de chauffer doucement le bioxyde de plomb avec l'acide azotique avant l'addition d'acide oxalique. Cette manière de faire expose le bioxyde à l'attaque par l'acide azotique seul, d'où erreur en moins.

A. Chwala et H. Colle (18) qui ont étudié les diverses méthodes

de dosage du bioxyde de plomb, conseillent le mode opératoire suivant : 1 à 2 gr. $\text{PbO}^2 + 100 \text{ cc. NO}^3\text{H} + 25 \text{ cc.}$ acide oxalique demi-normal; chauffer jusqu'à dissolution complète et titrer par le permanganate.

Dans la conduite de cette méthode de dosage, on ne doit jamais perdre de vue la possibilité d'attaque du bioxyde de plomb par l'acide azotique seul, surtout quand le bioxyde est fraîchement précipité. C'est ce que montrent les essais suivants:

Acide oxalique 0,5 N = 15 cc.; $\text{NO}^3\text{H} = 2 \text{ cc.}$; PbO^2 (produit commercial pur).

Essai 1. Le bioxyde est chauffé trois minutes à l'ébullition avec l'acide oxalique; on laisse refroidir, on ajoute l'acide azotique et, quand l'effervescence a bien diminué, on chauffe à 60° jusqu'à dissolution complète.

Essai 2. On chauffe à 60° , le mélange de bioxyde et des acides, jusqu'à destruction totale du bioxyde.

Essai 3. Le bioxyde est chauffé à 60° , pendant deux minutes, avec l'acide azotique et 30 cc. d'eau; on ajoute l'acide oxalique et on maintient la température jusqu'à réduction totale du bioxyde.

Essai 4. L'opération est conduite comme dans l'essai 3, sauf que la durée de la chauffe du mélange de bioxyde et d'acide azotique est portée à cinq minutes.

Les résultats ont été les suivants : (les quantités de PbO^2 sont exprimées en centigr.)

	PbO^2 pesé	PbO^2 dosé	Différence	Diff. 0/0
1	49.74	48.70	1.04	2.09
2	50.16	48.52	1.64	3.27
3	49.46	46.43	3.03	6.12
4	49.80	46.13	3.67	7.37

L'influence de l'acide azotique est manifeste. D'après ce que nous a appris l'étude de l'action des acides sur le bioxyde de plomb, on ne peut guère songer à remplacer l'acide azotique par un autre acide; nous avons, néanmoins, essayé l'acide phosphorique, acide qui s'est révélé comme attaquant le moins le bioxyde de plomb; la réduction du bioxyde est très longue du

fait de la protection exercée par le phosphate de plomb formé. Nous avons pensé à utiliser un catalyseur, le nitrate manganeux, par exemple; ce sel active, en effet, la réaction, mais il provoque l'oxydation de l'acide oxalique par l'acide azotique.

Nous basant sur les considérations précédentes, nous avons adopté la technique suivante : le bioxyde (0 gr. 50) est chauffé 2 à 3 minutes à l'ébullition avec l'acide oxalique 0,5 N (10-15 cc.); on laisse refroidir, on ajoute 30 cc. d'eau¹, 2 cc. d'acide azotique et on chauffe vers 60° durant trois minutes; on ajoute, enfin, 2 cc. d'acide azotique et on maintient la température jusqu'à décomposition complète du bioxyde. On vérifiera, au préalable, que l'acide azotique ne contienne ni acide chlorhydrique ni produits nitreux, substances qui, comme l'on sait, réduisent le bioxyde de plomb.

B. Méthode de Schlossberg. — Ce procédé est l'application analytique de la réaction bien connue du bioxyde de plomb sur l'eau oxygénée en présence d'acide azotique.



La réaction se fait à froid.

La technique indiquée par Schlossberg est la suivante : on traite 0,50-0,70 de bioxyde de plomb par une quantité connue d'eau oxygénée en présence d'acide azotique; lorsque le bioxyde est dissous, on ajoute 10 cc. d'acide sulfurique dilué et on titre l'excès d'eau oxygénée par le permanganate de potasse. L'addition d'acide sulfurique a pour but d'éviter qu'une coloration jaune ou rouge gêne la fin du titrage par le caméléon.

L'étude de l'action du bioxyde de plomb sur l'eau oxygénée en milieu acide est du domaine de notre thèse. Nous étudierons en détail cette action dans la troisième partie de notre travail. Nous nous limiterons, ici, à citer quelques expériences qui présentent surtout un intérêt au point de vue analytique.

Dans leur étude critique des méthodes de dosage du bioxyde de plomb, Chwala et Colle ne font que mentionner celle de Schlossberg. Quoiqu'ils considèrent cette méthode comme

1. L'addition d'eau est nécessaire pour éviter l'oxydation possible de l'acide oxalique par l'acide azotique.

bonne, ils ne l'ont certainement pas utilisée systématiquement car ils ne donnent pas de résultat d'analyse.

Dans l'exemple choisi pour justifier son procédé, Schlossberg a ajouté à 0 gr. 45 de bioxyde de plomb, 50 cc. d'une eau oxygénée qui correspondent à 67 cc. 5 de permanganate N/10; la quantité théorique d'eau oxygénée qui équivaut à 0 gr. 45 de bioxyde est de 37 cc. 5; ce chimiste n'indique pas la quantité d'acide azotique qu'il a employée, question cependant de première importance ainsi que nous l'allons voir.

Nous savons que l'acide azotique attaque le bioxyde de plomb. On peut, il est vrai, réduire l'importance de cette attaque, en diluant le liquide, mais alors la destruction du bioxyde de plomb par l'eau oxygénée est très lente à réaliser. Il est préférable de réduire au minimum la quantité d'acide azotique; ce minimum ne doit pas être voisin de la quantité théorique car on se heurterait à une autre difficulté d'où résulterait une erreur en plus. En effet, si l'agitation n'est pas énergique et continue, le liquide s'appauvrit en acide azotique dans le voisinage des grains de bioxyde de plomb, au point de devenir neutre; la neutralité atteinte, l'eau oxygénée est décomposée par le bioxyde de plomb seul, c'est-à-dire suivant une réaction qui n'est pas quantitative; il y a déficit en eau oxygénée et comme le dosage se fait par différence, on trouve une quantité trop forte de bioxyde de plomb; c'est ce que démontrent les essais suivants :

Nous avons fait réagir sur 0 gr. 20 environ de bioxyde de plomb, 8 cc. d'eau oxygénée (5 cc. 15 corr. à 0 gr. 20 de PbO^2) et des quantités croissantes d'acide azotique (1 cc. 15 corr. à 0 gr. 20 de PbO^2). Le volume était constant (12 cc. 8) et l'agitation fréquente.

	NO^3H (cc.)	PbO^2 pesé (en ctgr.)	PbO^2 trouvé (en ctgr.)
1	1.2	20.00	20.61
2	1.8	19.88	19.38
3	2.4	19.96	19.50
4	3.6	20.04	19.47
5	4.8	20.05	19.59

Dans l'essai 1, nous avons un résultat trop fort, ce qui prouve qu'une fraction de l'eau oxygénée a été catalysée par le bioxyde de plomb. Les résultats des autres essais sont concordants.

On peut prévoir que, si la quantité d'acide azotique est voisine de la quantité théorique, l'erreur sera d'autant plus grande que la proportion d'eau oxygénée sera plus forte. C'est ce que montrent les essais ci-dessous :

Eau oxygénée : 5 cc. 15 corr. à 0 gr. 20 de PbO^2 ; acide azotique : 1 cc. 2; PbO^2 : 0 gr. 20 environ; volume constant : 19 cc. 2.

Les quantités de PbO^2 sont exprimées en centigrammes.

	H^2O^2 (cc.)	PbO^2 pesé	PbO^2 trouvé	Différence	Différence %
1	8	20.01	20.61	0.60	3.45
2	10	19.86	20.91	1.05	5.28
3	12	20.02	22.99	2.97	14.83
4	14	20.00	24.49	4.49	22.45
5	18	19.81	27.49	7.68	38.78

De l'exposé qui précède, nous pouvons définir, ainsi qu'il suit, les meilleures conditions d'application de la méthode de Schlossberg :

1° L'acide azotique et l'eau oxygénée seront mélangés au préalable. (NO^3H seul : attaque possible de PbO^2 ; H^2O^2 seule : réaction non quantitative).

2° La quantité d'acide azotique sera de deux fois environ la quantité théorique, soit pour 0 gr. 50 de PbO^2 , de 0 cc. 6 d'acide quadrihydraté du commerce.

3° La quantité d'eau oxygénée sera de 30 à 40 % supérieure à la quantité théorique. Rappelons que le volume d'eau oxygénée réduite par un litre de permanganate N/10 correspond à 11 gr. 948 de bioxyde de plomb.

4° Le mélange sera agité sans interruption, jusqu'à dissolution complète du bioxyde de plomb.

Il est inutile, comme le préconise Schlossberg, d'ajouter de l'acide sulfurique avant le titrage au permanganate. La coloration jaun brune, mentionnée par cet auteur, ne se produit

que si le permanganate est ajouté en grande quantité à la fois. Si elle se manifeste, il suffit d'ajouter un peu d'acide azotique et d'eau oxygénée pour la faire disparaître.

C. Comparaison des résultats fournis par les deux méthodes. — Schlossberg cite comme critérium de sa méthode, les résultats d'un dosage de bioxyde de plomb fait concurremment par le procédé de Lux et le sien; il trouve, dans le premier cas, 6,13 % d'oxygène actif et 6,20 % dans le second. Ces résultats exprimés en bioxyde pour cent, deviennent respectivement 91,58 et 92,63; le résultat fourni par la méthode de Schlossberg est supérieur, de 1,05 %, à celui obtenu par celle de Lux.

Nous avons fait un certain nombre de dosages, en employant comparativement les deux procédés, et toujours la méthode de Schlossberg nous a donné des résultats inférieurs à ceux de la méthode de Lux. Voici les résultats de ceux pratiqués sur sept échantillons de bioxyde de plomb que nous avons dans notre laboratoire. Les chiffres donnés sont la moyenne de deux dosages et expriment le pourcentage en bioxyde pur.

	Lux	Schlossberg	Différence
1	96.78	94.13	2.65
2	95.34	94.51	0.83
3	97.91	94.35	3.56
4	96.92	96.46	0.46
5	96.59	95.37	1.22
6	95.68	93.77	1.91
7	97.59	93.48	4.11

La moyenne des différences est de 2,10 %.

Pour nous assurer que ces écarts, constants dans leur signe, ne provenaient pas des réactifs employés, nous avons soumis ceux-ci à une vérification soigneuse.

1° Nous avons purifié le bioxyde de plomb en faisant bouillir pendant une heure et demie, un mélange de 80 gr. d'acide azotique, 200 gr. d'eau et 15 gr. de bioxyde de plomb commercial pur (échantillon n° 4). Le bioxyde a été ensuite séparé par décantation, lavé à l'eau distillée bouillie et desséché à 100°.

Nous avons déterminé son titre par voie pondérale : réduction par l'eau oxygénée en présence d'acide azotique employé en quantité théorique, précipitation par l'acide sulfurique et l'alcool, lavage, dessiccation, calcination et pesée du sulfate de plomb obtenu.

PbO² pesé : 1 gr. 1053. PbSO⁴ calculé : 1 gr. 4013
PbSO⁴ trouvé : 1 gr. 3903, d'où titre du PbO² : 99,21 p. 100.

2° La solution d'acide oxalique 0, 5N a été préparée en partant d'un produit commercial chimiquement pur et repurifié par la méthode de Denigès (19). Comme contrôle, nous avons dosé l'acide oxalique de la solution titrée obtenue, en suivant la technique indiquée par Lemoine. Prise d'essai : 50 cc.

CaSO⁴ calculé : 1,7020 ; CaSO⁴ obtenu : 1,6940
Différence : 0,011 soit 0,64 p.100.

3° La solution de permanganate de potasse 0, 25 N a été ajustée à l'aide de la solution d'acide oxalique ci-dessus. Comme contrôle, nous l'avons titrée par voie gazométrique : le permanganate (4 cc.) est mélangé avec un léger excès d'eau oxygénée acidulée par l'acide sulfurique et le volume d'oxygène dégagé est mesuré. Trois dosages identiques ont donné respectivement 11 cc. 70, 11cc. 80 et 11 cc. 72 d'oxygène (moyenne : 11 cc. 74). La température était de 9°5 et la pression de 755 mm. La tension maxima de la vapeur d'eau est de 8 mm. 8 pour t = 9°5. Nous calculons à l'aide de ces données :

Volume d'oxygène à 0° et 760 mm. : 11 cc. 14.
La théorie donne 11 cc. 19, d'où une différence
de 11, 19 — 11,14 = 0,05 soit 0,44 p. 100.

Cette liqueur permanganique nous a servi à préparer la solution titrée d'eau oxygénée.

A l'aide de ces liqueurs, nous avons dosé volumétriquement selon Lux et Schlossberg le bioxyde de plomb purifié précédemment. Trois déterminations ont été faites par chacune de ces méthodes. En voici les résultats exprimés en p. 100 de bioxyde de plomb pur.

M. de Lux : 99,12 ; 98,70 ; 99,33 ; moyenne : 99,05 ; différence 0,95.
M. de Schlossberg . . . : 98,10 ; 96,60 ; 97,20 ; — : 97,30 ; — : 2,70

Nous constatons, une fois de plus, que la méthode à l'eau oxygénée a donné des résultats légèrement inférieurs à ceux fournis par la méthode à l'acide oxalique. Par contre, Schlossberg a trouvé un chiffre plus élevé par sa méthode que par celle de Lux (V. ci-dessus). Nous verrons ultérieurement que ce fait peut être expliqué par la catalyse d'une faible fraction de l'eau oxygénée.

Les avantages respectifs des deux procédés que nous venons d'étudier peuvent se résumer ainsi : Pour la méthode de Schlossberg : plus grande rapidité du dosage, perception plus nette du terme de la réaction dans le titrage au permanganate et chances d'attaque du bioxyde de plomb, par l'acide azotique, réduites au minimum. Pour la méthode de Lux : plus grande exactitude du dosage et longue conservation de la solution titrée d'acide oxalique.

La presque totalité des réactions que nous étudierons dans la suite se font en milieu hétérogène et, le plus souvent, plusieurs jours et parfois plusieurs semaines sont nécessaires pour qu'elles soient complètes. On conçoit facilement que, dans ces conditions, une agitation continue ne soit guère possible. Il résulte de cela des erreurs qui sont, selon nous, d'un ordre de grandeur au moins aussi élevé que celui de l'erreur inhérente à la méthode de Schlossberg. De plus, ce qui nous intéressera dans l'étude des variations des quantités du bioxyde de plomb en fonction d'un élément de la réaction, c'est moins la valeur absolue de ces quantités que l'allure et le sens de ces variations.

Ces diverses considérations nous ont paru suffisantes pour donner la préférence à la méthode de Schlossberg ; c'est presque exclusivement à elle que nous aurons recours dans la suite.

VI. Dosage des sels basiques de plomb et ajustage d'une solution de sel basique de plomb à un titre déterminé.

Nous aurons besoin ultérieurement de solutions d'acétates basiques de plomb. Que l'on prépare ces solutions en partant d'acétate neutre et d'oxyde de plomb ou d'un acétate basique

commercial¹, il est nécessaire de les soumettre à l'analyse avant de les utiliser.

Dans les sels basiques, le plomb existe sous deux états : neutre et basique, d'où la nécessité de faire deux déterminations quantitatives pour être fixé sur la composition de ces sels.

Les sels basiques que nous emploierons presque exclusivement sont les acétates; ce sont eux que nous considérerons dans les calculs ci-dessous, néanmoins la méthode de dosage que nous allons étudier, semble applicable aux autres sels basiques.

Les solutions d'acétates de plomb neutres ou basiques sont certainement le siège d'équilibres hydrolytiques. De plus, si la composition d'un produit basique dissous ne correspond pas à celle d'un composé bien défini à l'état solide, celui-là peut être constitué par un mélange de sels basiques ou de sels basiques et d'acétate neutre. Néanmoins, pour plus de facilité, nous dirons, par exemple, qu'une solution renferme par litre x molécules d'acétate m basique, quand cette solution aura la même composition que celle que nous obtiendrions en dissolvant x molécules d'acétate neutre et m molécules de protoxyde de plomb dans une quantité suffisante d'eau pour un volume total d'un litre. Nous dirons encore, que si nous ajoutons 1 molécule d'acétate neutre à 1 molécule d'acétate tribasique dissous, nous obtiendrions 2 molécules d'acétate bibasique, parce que la nouvelle solution aura la même composition que celle que nous obtiendrions en dissolvant 2 molécules d'acétate bibasique. Cette façon de s'exprimer n'enlève rien à la justesse des raisonnements qui vont suivre.

A. Dosage des sels basiques de plomb. — Pour la détermination du plomb total, prélever 5 à 30 cc. de solution suivant la concentration présumée du liquide. (5cc. s'il s'agit d'extrait de Saturne officinal). Soit V le volume en cc.

A l'aide d'acide acétique, acidifier légèrement en présence de tournesol et ajouter un excès d'acide sulfurique et de l'alcool; continuer les opérations comme il est prescrit dans les ouvrages

1. Ainsi que nous avons pu nous en convaincre, on ne peut se fier aux indications fournies par les fabricants sur la composition des acétates basiques commerciaux.

de chimie analytique au sujet du dosage du plomb à l'état de sulfate. Soit q le poids du sulfate obtenu.

Le principe du dosage du plomb basique est le suivant : on ajoute à la solution, une quantité connue et en excès d'acide azotique pour salifier l'oxyde basique et on titre l'excès d'acide ; du nombre trouvé et de la quantité d'acide ajoutée, il est aisé de déduire le plomb basique. On opère sur 10 à 30 cc. de liquide (10 cc. s'il s'agit d'extrait de Saturne). Soit V le volume en cc.

Ajouter de l'acide azotique normal jusqu'à réaction franchement acide et noter le volume employé ; compléter à 55 cc. avec une solution saturée de sulfate de sodium et filtrer. Titrer, sur 50 cc. de filtrat, l'excès d'acide par la soude normale. Soit :

Vol. de NO^3H N — 11/10 vol. de NaOH N = n (en cc.).

Des résultats de ces opérations analytiques, nous tirons :

$$\text{PbO total par litre de liquide} = \frac{q \times 735,97}{V} = P. \text{ } ^1$$

$$\text{PbO basique} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad = \frac{n \times 111,5}{V} = p'. \text{ } ^2$$

$$\text{PbO neutre} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad = P - p' = p.$$

$$\text{Acétate neutre anhydre } \%_{00} = p \times 1,4574 = A. \text{ } ^3$$

La solution analysée renferme par litre :

Acétate neutre anhydre de plomb (en gr.) = A

Oxyde de plomb basique. — = p'

Nous pouvons exprimer, en molécules, les résultats de l'analyse ; des données précédentes, nous tirons :

Acétate neutre anhydre de plomb = $\frac{A}{325} = a$ molécules (par litre).

Oxyde de plomb basique. . . = $\frac{p'}{223} = b$ molécules (p. litre).

1. 0,73597 = coefficient de transformation de PbSO^4 en PbO .

2. 0,1115 = quantité de PbO correspondant à 1 cc. d'acide normal.

3. 1,4574 = coefficient de transformation de PbO en acétate neutre.

D'où formule du sel dissous : $(\text{CH}^3 - \text{CO}^2)^2 \text{Pb} + b/a \text{PbO}$.

La solution renferme a molécules-grammes de ce sel par litre.

B. Ajustage d'une solution d'acétate basique à une basicité et un titre déterminés. — Nous sommes en possession d'une solution d'acétate basique de plomb dont nous venons de faire l'analyse. Cette solution renferme par litre a mol. gr. d'un sel de formule $(\text{CH}^3 - \text{CO}^2)^2 \text{Pb} + b/a \text{PbO}$. En partant de ce liquide, nous nous proposons de préparer une solution renfermant une quantité donnée d'un acétate basique déterminé.

Soit : $(\text{CH}^3 \text{CO}^2)^2 \text{Pb} + \text{B PbO}$, le sel à obtenir. Il est évident que B ne pourra qu'être au plus égal à b/a .

Nous pouvons modifier la basicité du sel de deux façons : par addition d'acide acétique ou en ajoutant de l'acétate neutre de plomb. Dans le premier cas, on ne change pas la quantité de plomb total ; dans le second, la quantité d'oxyde basique demeure constante. Suivant les cas, il peut y avoir avantage à choisir l'une ou l'autre de ces deux méthodes. Sauf des cas très particuliers, nous préférons le dernier procédé parce qu'il permet de conserver sous le même état tout le plomb basique de la solution primitive.

1° Soit $2x$, le nombre de molécules d'acide acétique à ajouter à 1 litre de solution. Cette addition a pour effet de diminuer de x le nombre de molécules d'oxyde basique et d'augmenter de x le nombre de celles d'acétate neutre. Nous avons la relation :

$$\frac{b - x}{a + x} = \text{B}, \text{ d'où nous tirons : } x = \frac{b - \text{Ba}}{\text{B} + 1}$$

La quantité d'acide à ajouter à un litre de solution sera de :

$$\frac{2(b - \text{Ba})}{\text{B} + 1} \text{ mol. gr., soit } \frac{120(b - \text{Ba})}{\text{B} + 1} \text{ grammes.}$$

On vérifiera naturellement le titre de l'acide acétique.

2° Soit x , le nombre de molécules d'acétate neutre à ajouter à un litre de solution. Par cette addition, le nombre de molécules d'oxyde de plomb basique ne change pas, mais celui des molécules d'acétate neutre passe de a à $a+x$; nous avons la relation :

$$\frac{b}{a+x} = B, \text{ d'où nous tirons : } x = \frac{b - Ba}{B}$$

La quantité d'acétate neutre de plomb cristallisé à dissoudre dans un litre de solution sera de :

$$\frac{b - Ba}{B} \text{ mol. gr., soit } \frac{379 (b - Ba)}{B} \text{ grammes.}$$

3° La solution ajustée renferme un sel de formule : $(\text{CH}^3\text{-CO}^2)^2 \text{Pb} + \text{BPbO}$ et dont le poids moléculaire est $325 + 223 B$. Lors de l'ajustage, le volume de la solution a été augmenté de celui de l'acide acétique ou de l'acétate de plomb ajouté. Soit, en cc., v l'augmentation par litre de solution primitive.

Le nombre de molécules de sel basique renfermées dans le volume $1000 + v$ est de $a + x$. D'où nous tirons :

Acétate B basique contenu dans un litre de solution =

$$\frac{(a+x) 1000}{1000 + v} \text{ mol. gr.} = m,$$

$$\text{soit } \frac{(a+x) (325 + 223 B) 1000}{1000 + v} \text{ grammes} = g$$

Si la solution à préparer doit renfermer y mol. gr. par litre, la quantité d'eau à ajouter à un litre de liquide sera, en cc. :

$$\frac{1000 m}{y} - 1000 = \frac{1000 (m - y)}{y}$$

Si le titre de la solution est donné en grammes, z gr. par litre, par exemple, le volume d'eau à ajouter sera, en cc. :

$$\frac{1000 g}{z} - 1000 = \frac{1000 (g - z)}{z}$$

Si l'on donne $y > m$ ou $z > g$, les expressions ci-dessus seront négatives ; dans ces cas, le litre de solution devra être réduit, par évaporation, du volume trouvé.

DEUXIÈME PARTIE

Action du plomb sur l'eau oxygénée.

Cette action a été mentionnée par les premiers chimistes qui ont étudié l'eau oxygénée.

D'après Thenard, le plomb décompose l'eau oxygénée sans subir d'altération.

Pour Schœnbein (1865), ce métal détruit l'eau oxygénée très lentement ; la réaction terminée, le plomb bleuit l'empois d'amidon ioduré, ce qui atteste la formation de bioxyde de plomb.

Ces résultats sont contradictoires.

Dans nos expériences, nous avons utilisé, pour avoir une réaction plus énergique, le plomb spongieux préparé en précipitant l'acétate ou le nitrate de plomb par le zinc en grenaille.

Si l'on emploie l'acétate, il suffit, la précipitation achevée, de laver le métal à l'eau distillée pour éliminer l'excès de sel de plomb et l'acétate de zinc formé. L'eau sera au préalable bien bouillie pour chasser l'acide carbonique et l'oxygène. Le plomb est enfin séché entre des papiers filtres, pesé et mis de suite en expérience.

Si c'est le nitrate qui est utilisé, le plomb doit être agité avec de l'eau acidulée à l'acide azotique, avant les lavages ; en effet, peu après la précipitation des premières portions du métal, celui-ci réagit sur le nitrate et forme, entre autres composés, un nitrate basique qui se précipite. Nous devons ajouter que Senderens (20) a montré que le plomb à l'abri de l'air, réagit sur l'azotate neutre en donnant un mélange de nitrates basiques, nitrites et nitrosonitrates.

La façon dont le plomb réagit sur l'eau oxygénée varie beaucoup suivant que le milieu est neutre, alcalin ou acide.

I. Plomb et eau oxygénée en milieu neutre.

L'eau oxygénée (à 10-12 vol.) versée sur le plomb, n'est décomposée qu'après une à deux secondes de contact avec le métal; cela semble déjà indiquer que le plomb est d'abord oxydé et que c'est l'oxyde qui détruit l'eau oxygénée. Le dégagement gazeux, assez tumultueux au début, diminue rapidement d'intensité au fur et à mesure que baisse la concentration de l'eau oxygénée; après trois jours, il reste des traces de celle-ci dans le liquide.

Se forme-t-il, dans cette réaction, du bioxyde de plomb? Pour caractériser celui-ci, il suffit de laver le plomb pour éliminer les traces d'eau oxygénée qui pourraient encore subsister et de le traiter par le réactif ioduré-amidonné¹ : il se produit une coloration bleue. Cette méthode de recherche n'est peut-être pas à l'abri des critiques. On peut objecter, en effet, que la coloration bleue est produite par des traces d'eau oxygénée retenues mécaniquement par le plomb spongieux. La technique suivante permet d'écarter tous les doutes : la réaction achevée, le plomb est lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les dernières traces d'eau oxygénée; il est ensuite agité vigoureusement avec 10 cc. d'eau. On laisse au repos quelques secondes pour permettre au plomb de se déposer, on décante et on centrifuge le liquide; le culot est lavé trois fois par centrifugation et mis en suspension dans quelques cc. d'eau; on ajoute du réactif ioduré-amidonné, d'une part à la suspension du culot, d'autre part à la dernière eau de lavage de celui-ci (témoin). On observe une coloration bleue dans le premier liquide seulement.

Nous pouvons conclure que l'eau oxygénée est décomposée catalytiquement par le plomb et que cette catalyse est due à

1. Il est utile de remplacer, dans la formule du réactif que nous avons donnée (v. première partie, p. 5), l'acide acétique par l'acide sulfurique; l'acide acétique, en effet, attaque le plomb et l'acétate formé donne avec l'iode, un précipité d'iodure de plomb qui gêne la réaction.

des traces de bioxyde de plomb formées dans une action préalable de l'eau oxygénée sur le métal.

La quantité de bioxyde de plomb qui se forme est très faible. Pour 3 gr. de plomb et 10 cc. d'eau oxygénée à 10 vol., elle n'est que de 0 milligr. 25 environ.

Quoique la quantité de bioxyde soit très faible, la décomposition de l'eau oxygénée est assez active, ce qui tient à la grande surface de répartition du bioxyde sur les grains de plomb.

A 100°, la catalyse de l'eau oxygénée par le plomb est violente. Il se forme également des traces de bioxyde de plomb.

II. Plomb et eau oxygénée en présence de soude.

La présence d'un alcali fixe modifie singulièrement la réaction du plomb sur l'eau oxygénée,

L'eau oxygénée à 12 vol. additionnée d'un dixième de lessive de soude est décomposée assez vivement par le plomb spongieux; le métal se colore en brun et bientôt des flocons de bioxyde de plomb apparaissent dans le liquide.

La catalyse de l'eau oxygénée et la formation de nouvelles quantités de bioxyde de plomb sont concomitantes; celui-ci ne cesse de se former que quand la décomposition de l'eau oxygénée est assez avancée.

Il se forme, en outre, une notable proportion de protoxyde de plomb; celui-ci peut résulter, soit de la réduction du bioxyde par l'eau oxygénée soit, peut-être, de l'oxydation du métal.

La quantité de bioxyde de plomb formée dépend d'un certain nombre de facteurs dont nous allons essayer d'analyser l'influence.

A. Variable : Agitation.

Il est possible de prévoir que l'agitation favorisera la formation de bioxyde de plomb. En effet, on conçoit facilement qu'une agitation soutenue désagrégera le bioxyde adhérent au métal, ce qui exposera celui-ci à une nouvelle oxydation. Si, au contraire,

le mélange est abandonné au repos, le plomb occupera le fond du tube et sera séparé de la masse du liquide par une couche de bioxyde de plomb lequel opérera la catalyse de l'eau oxygénée. L'expérience suivante confirme cette manière de voir :

Deux tubes contenant chacun : Pb = 0 gr. 80, H^2O^2 à 10 vol. = 5 cc., lessive de soude à 33 % = 5 cc., sont, le premier, agité très souvent et le second, laissé au repos. La réaction achevée, le dosage donne :

Tube I. PbO^2 = 66 milligrammes.
— II. — = 18 —

D'où nous concluons que l'agitation favorise la formation du bioxyde de plomb.

B. Variable : Température.

Nous avons pris pour chaque essai : Pb = 0 gr. 60; H^2O^2 (à 0 mol. gr. 8125 p. lit.) = 10 cc.; NaOH $\frac{1}{3}$ = 3 cc. L'eau oxygénée est au préalable additionnée de deux gouttes d'acide azotique pour ralentir sa décomposition par la chaleur. Le plomb, l'eau oxygénée et la soude sont chauffés séparément au bain-marie; lorsque la température désirée est atteinte, la soude est versée sur le plomb et l'eau oxygénée est ajoutée au mélange. La température est maintenue constante jusqu'à décomposition complète de l'eau oxygénée. Le dosage du bioxyde de plomb a donné :

Température	PbO^2 en gr.
14°	0,018
45°	0,012
60°	0,003
75°	Traces
100°	—

Donc : sous l'influence de températures croissantes, la quantité de bioxyde de plomb formé diminue.

C. Variable : H²O².

Pour étudier l'influence de l'eau oxygénée, nous avons ajouté des doses croissantes de cette substance au mélange suivant : Pb = 0 gr. 50; NaOH au 1/3 = 1 cc.; H²O = q. s. pour un volume total de 10 cc. Les résultats de ces expériences sont consignés dans le tableau suivant :

H ² O ² (cc.)	0.4	0.8	1.2	1.6	2	3	4	5	7	9
PbO ² (gr.)	0.006	0.011	0.017	0.022	0.026	0.027	0.025	0.027	0.024	0.026

Deux autres séries d'essais, où intervenaient des quantités différentes de soude, nous ont donné des résultats analogues.

Nous pouvons traduire l'influence de l'eau oxygénée en disant : la quantité de bioxyde de plomb formé augmente d'abord avec celle de l'eau oxygénée ajoutée; elle est ensuite sensiblement constante.

On remarque fréquemment dans le cours d'essais identiques, à la quantité d'eau oxygénée près, que le bioxyde de plomb apparaît d'autant plus tardivement que la quantité d'eau oxygénée est plus grande. Ainsi on constate que dans les mélanges suivants :

- I. Pb = 0 gr. 50; H²O² = 10 cc.; NaOH 1/3 = 1cc.,
- II. Pb = 0 gr. 50; H²O² = 5 cc; NaOH 1/3 = 1cc.,

le bioxyde apparaît en 30 minutes dans le liquide II et seulement après une heure dans le liquide I. Ce fait peut s'expliquer aisément : l'action du plomb sur l'eau oxygénée résulte de deux actions partielles : formation de bioxyde de plomb et réaction de celui-ci sur l'eau oxygénée. Nous verrons ultérieurement que le bioxyde est réduit partiellement par l'eau oxygénée en milieu sodique. En présence de beaucoup d'eau oxygénée la seconde action partielle est assez importante pour que tout le bioxyde de plomb qui tend à se former soit réduit immédiatement.

D. Variable : Plomb.

Le bioxyde de plomb apparaît d'autant plus rapidement que

la quantité de métal est plus grande; ce fait s'explique par la remarque que nous avons faite à la fin du paragraphe précédent.

On peut prévoir un certain parallélisme entre la quantité de plomb mise en œuvre et celle du bioxyde formé. C'est ce que montrent les essais suivants où la même quantité d'eau oxygénée alcaline a été ajoutée à des quantités croissantes de plomb; H^2O^2 à 10 vol. = 9 cc.; NaOH 1/3 = 1 cc.

Pb	(gr.)	0.50	1	1.5	2	2.5.
PbO ²	(gr.)	0.0084	0.0153	0.0212	0.0272	0.0318

Nous pouvons conclure que la quantité de bioxyde de plomb augmente avec celle du plomb mise en expérience mais sans cependant lui être proportionnelle.

E. Variable : NaOH.

Pb = 0 gr. 80; H^2O^2 = 3 cc.; lessive de soude 1/3 de NaOH;
volume constant = 6 cc.

Essais	NaOH (cc)	H^2O (cc)	PbO ² (gr.)
1	0.5	2.5	0.010
2	1	2	0.013
3	1.5	1.5	0.016
4	2	1	0.020
5	3	0	0.024

La quantité de bioxyde de plomb augmente avec l'alcalinité du milieu.

Au cours de ces expériences, nous avons fait les remarques suivantes : 1° La décomposition de l'eau oxygénée paraît aussi active en 1 qu'en 2; elle diminue de vitesse de l'essai 2 à l'essai 5.

2° L'apparition du bioxyde est immédiate dans les quatre derniers liquides; elle est plus tardive dans le premier.

3° La quantité de bioxyde augmente avec le temps dans tous les liquides; la formation de bioxyde cesse avant que toute l'eau oxygénée soit décomposée.

F. Variable : H^2O .

Le plomb brunit immédiatement au contact de l'eau oxygénée alcaline, quelle que soit la dilution, mais les flocons de bioxyde apparaissent d'autant plus rapidement que la concentration est plus grande. La vitesse de décomposition de l'eau oxygénée diminue rapidement quand la concentration baisse; après dix jours de contact, les liquides 5 des essais suivants renferment encore des traces de cette substance.

Voici les résultats de deux séries d'essais :

Série I. $Pb = 0$ gr. 50; H^2O^2 (0 mol. gr. 91 p. lit.) = 4 cc. $NaOH$ 1/3 = 1 cc.

Volume (cc)	PbO^2 apparaît en :	PbO^2 (gr.)
5	1'	0.009
10	30'	0.015
20	2 h.	0.024
40	8 h.	0.021
80	48 h.	0.009

Série II. $Pb = 1$ gr.; H^2O^2 (0 mol. gr. 8125 p. lit.) = 10 cc. $NaOH$ 1/3 = 3 cc.

Volume (cc.).	10	30	60	100	150
PbO^2 (gr.).	0.024	0.045	0.055	0.039	0.006

Nous voyons que pour des dilutions croissantes, les quantités de bioxyde de plomb augmentent jusqu'à un maximum et diminuent ensuite; pour de grandes dilutions, l'influence favorisante de la soude tend à devenir nulle.

G. Mécanisme de la réaction.

Des résultats ci-dessus se dégagent deux faits principaux qui établissent une différence très nette entre la réaction faite en milieu neutre et celle faite en milieu alcalin; ce sont : la proportion relativement élevée de bioxyde de plomb obtenu et la diminution de vitesse de catalyse de l'eau oxygénée.

En milieu neutre, la décomposition de l'eau oxygénée par le plomb est, si l'on fait abstraction des faibles traces de bioxyde

formées, une réaction purement catalytique. En milieu alcalin, la réaction présente un caractère catalytique moins marqué puisque la quantité de bioxyde est beaucoup plus élevée. Pour expliquer cette différence, il suffit de supposer que l'oxydation du plomb par l'eau oxygénée ne conduit pas d'emblée au bioxyde mais seulement au protoxyde. Or nous verrons ultérieurement que le protoxyde en agissant sur l'eau oxygénée ne donne que des traces de bioxyde en milieu neutre (où PbO est insoluble), tandis qu'il en fournit abondamment en milieu sodique (où PbO est soluble).

La réaction du plomb sur l'eau oxygénée est la résultante de deux actions partielles : formation de bioxyde de plomb et catalyse de l'eau oxygénée par le bioxyde de plomb. Nous verrons ultérieurement que dans la décomposition de l'eau oxygénée par le bioxyde de plomb, celui-ci est partiellement réduit. Il s'en suit que la quantité de bioxyde de plomb qui existe à la fin de la réaction est l'expression numérique de la différence : bioxyde formé—bioxyde réduit.

III. Plomb et eau oxygénée en présence d'ammoniaque ou de carbonate de sodium.

En présence d'ammoniaque, la décomposition de l'eau oxygénée par le plomb est assez violente; le bioxyde de plomb n'est pas apparent, mais, la réaction achevée, on peut facilement le mettre en évidence avec certitude en suivant la technique que nous avons indiquée. (p. 22)

Le bioxyde se forme en très petite quantité : 0 milligr. 1 en partant de 9 cc. de H_2O_2 à 10 vol., 1 cc. de NH_3 et 0 gr. 60 de Pb.

L'eau oxygénée étant employée en excès, ce qui est le cas dans cette expérience, nous avons vu que la quantité de bioxyde est sensiblement proportionnelle à la surface c'est-à-dire au poids du plomb spongieux. En solution neutre, en partant de 3 gr. de plomb, nous avons obtenu 0 mlgr. 2 de bioxyde; en solution ammoniacale, 60 centigr. de métal ont donné 0 milligr. 1 de bioxyde d'où 3 gr., auraient donné 0 milligr. 5 environ.

Les quantités de bioxyde de plomb formé sont donc en milieu ammoniacal sensiblement du même ordre de grandeur qu'en milieu neutre.

Ces quantités sont très inférieures à celles obtenues en présence de soude.

La différence que présente la réaction en milieu sodique et en milieu ammoniacal découle sans doute de l'action qu'exerce la soude sur l'eau oxygénée, action que nous avons exposée précédemment (p. 2).

La réaction du plomb sur l'eau oxygénée en présence de carbonate de sodium, conduit également à la formation de traces de bioxyde de plomb ($\text{Pb} = 0 \text{ gr. } 50$; H^2O^2 à 10 vol. $= 5 \text{ cc.}$; CO^3Na^2 cristallisé $= 2 \text{ gr.}$; $\text{H}^2\text{O} = 5 \text{ cc.}$).

IV. Plomb et eau oxygénée en milieu acide.

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature chimique, mention de l'action du plomb sur l'eau oxygénée en milieu acide.

D'une manière générale, l'eau oxygénée accélère de beaucoup l'attaque du plomb par les acides.

Avec les acides dont le sel de plomb est soluble, tels les acides acétique et azotique, l'attaque du métal est très rapide; ainsi un mélange de 10 cc. d'eau oxygénée à 10 vol. et 1 cc. d'acide azotique (ou acétique) dissout 0 gr. 50 de plomb en quelques minutes.

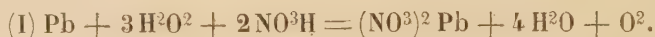
Avec les acides dont le sel de plomb est peu soluble ou insoluble, il semblerait que l'attaque du plomb dût être très limitée, du fait de la protection du métal par le sel formé; il n'en est rien et la dissolution du métal se poursuit assez loin. Fait à noter: avec l'acide sulfurique, l'attaque du plomb est plus vive et surtout plus soutenue qu'avec l'acide chlorhydrique. Avec le premier acide ($\text{SO}^4\text{H}^2 = 2 \text{ cc.}$, $\text{H}^2\text{O}^2 = 5 \text{ cc.}$; $\text{Pb} = 0 \text{ gr. } 30$) un louche (PbSO^4) apparaît en moins d'une heure et un précipité abondant, en douze heures; après vingt jours, il reste du plomb non dissous et des traces d'eau oxygénée. Avec l'acide chlorhydrique, l'attaque se ralentit assez rapidement

Essais quantitatifs.

Dans ces essais, nous avons employé l'acide azotique. Nous avons vu qu'en milieu neutre ou alcalin, l'eau oxygénée et le plomb donnent du bioxyde de plomb. Nous pouvons admettre qu'il en est de même en milieu acide; mais on sait qu'en présence d'un acide, le bioxyde de plomb et l'eau oxygénée sont réduits avec dégagement d'oxygène. Si les choses se passent ainsi, nous aurons successivement :



ou globalement :



Si, différemment, le terme d'oxydation du métal est le protoxyde, nous aurons :



et la réaction globale sera :



Pour rechercher laquelle des deux équations, (I) ou (II), est applicable, nous avons traité le plomb par un mélange d'acide azotique et d'eau oxygénée titrée. Après la dissolution du métal, l'eau oxygénée en excès a été dosée. Le tableau ci-dessous, résume les trois expériences que nous avons faites. Dans ce tableau, l'eau oxygénée est évaluée en cc. de MnO^4K 0.25 N et le plomb est exprimé en gr. 1 cc. de MnO^4K 0.25 N correspond à 0 centigr. 8625 de Pb d'après l'équation (I) et à 2 centigr. 5875 d'après l'équation (II).

Pb pesé.	H ² O ² .	NO ³ H (cc.)	H ² O ² réduite.
0.3054	35.8	1	8.4
0.2514	17.9	0.5	6.7
0.1500	13.3	0.25	3.2

Equation (I)			Equation (II)		
Pb trouvé.	Pb pesé — Pb trouvé.		Pb trouvé.	Pb pesé — Pb trouvé.	
7.24	23.30 =	76.29 %	21.73	8.81 =	28.84 %
5.78	19.36 =	77.01 %	17.35	7.79 =	30.98 %
2.76	12.24 =	81.60 %	8.28	6.72 =	44.80 %

Ces résultats ne concordent avec aucune des équations exprimées ci-dessus et ils s'écartent beaucoup plus de la première que de la seconde. Si la réaction est réellement quantitative, il doit nécessairement se produire une action secondaire et la mesure de celle-ci devrait expliquer les énormes différences observées. Puisque la quantité de plomb qui intervient est supérieure à celles qu'indiquent les équations (I) et (II), il est logique de supposer qu'à côté de la réaction $\text{H}^2\text{O}^2 + \text{NO}^3\text{H} + \text{Pb}$, il y a attaque du plomb par l'acide azotique seul.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons fait les expériences suivantes :

Expérience I. *a.* Pb = 0 gr. 2014 + H^2O^2 = 2 cc. + NO^3H = 0 cc. 3
b. Pb = 0 gr. 2014 + H^2O = 2 cc. + NO^3H = 0 cc. 3

Quand le métal est dissous en *a*, celui de *b* est séparé et lavé à l'eau distillée; le liquide et les eaux de lavages sont réunis, additionnés de 5 cc. d'acide sulfurique normal et le volume est complété à 55 cc. Le précipité de sulfate de plomb est séparé par filtration et l'acidité du filtrat est déterminée sur 50 cc. On dose, d'autre part, l'acidité d'un mélange de 0 cc. 3 d'acide azotique et 5 cc. d'acide sulfurique normal, l'oxygène actif de 2 cc d'eau oxygénée et, enfin, l'eau oxygénée en excès dans le liquide *a*. A l'aide de ces données, on calcule facilement la quantité de plomb qui a été attaqué par l'acide azotique seul et celle de ce métal qui a été oxydé par l'eau oxygénée¹.

Nous avons fait une seconde expérience, semblable à la première, où nous avons employé :

Expérience II. *a.* Pb = 0 gr. 5085 + H^2O^2 = 5 cc. + NO^3H = 0 cc. 6
b. Pb = 0 gr. 5085 + H^2O = 5 cc. + NO^3H = 0 cc. 6

1. Le coefficient utilisé pour calculer le plomb oxydé est celui qui est fourni par l'équation II.

Les résultats obtenus ont été les suivants : (Pb expr. en gr.)

	Expérience I	Expérience II
Pb oxydé par H^2O^2 (liquide <i>a</i>).	0.1371	0.3700
Pb attaqué par NO^3H seul (liquide <i>b</i>).	0.0787	0.1656
D'où Pb trouvé :	0.2158	0.5356
Or Pb pesé :	0.2014	0.5085

Ces dosages sont approchés par excès. Cela tient à ce que dans les essais *a* et *b* l'attaque du plomb par l'acide azotique seul ne s'est pas poursuivie dans des conditions rigoureusement identiques. En *b*, le métal a été en contact avec l'acide dilué pendant le temps nécessaire à sa dissolution complète en *a*. Comme en *a*, l'action de l'eau oxygénée s'unit à celle de l'acide azotique pour l'attaque du métal, il s'en suit qu'en *b*, la masse du métal exposée à l'acide azotique, est à tout instant, sauf au moment du mélange, plus grande qu'en *a*; il en résulte une plus grande quantité de plomb dissoute en *b* qu'en *a*.

La vérification que nous venons de faire n'est peut-être pas très rigoureuse; néanmoins, nous pensons pouvoir conclure que l'action du plomb sur l'eau oxygénée en milieu nitrique résulte de deux actions distinctes : 1° Attaque du métal par l'acide azotique seul; 2° Oxydation du plomb ($\rightarrow PbO$) par l'eau oxygénée.

Pour terminer, calculons d'une part, les pourcentages de plomb oxydé et dissous dans les expériences précédentes. Nous considérerons comme plomb dissous par l'acide azotique seul, la différence Pb pesé — Pb oxydé et non le plomb dissous dans les liquides *b*; nous trouvons :

Expérience I	Expérience II
Pb oxydé par H^2O^2 0 gr. 1371 = 68.17 %	0 gr. 3700 = 72.77 %
Pb attaqué par NO^3H 0 gr. 0643 = 31.83 %	0 gr. 1385 = 27.23 %

Déterminons, d'autre part, le nombre de molécules des corps réagissants; nous trouvons en faisant $Pb = 1$ molécule :

Expérience I : $H^2O^2 = 2.12.$	$NO^3H = 4.02.$
Expérience II : $H^2O^2 = 2.16.$	$NO^3H = 3.18.$

De la comparaison de ces nombres avec les coefficients de l'équation : $\text{Pb} + \text{H}^2\text{O}^2 + 2\text{NO}^3\text{H} = (\text{NO}^3)^2 \text{Pb} + 2\text{H}^2\text{O}$, nous concluons que si l'on fait réagir sur un poids déterminé de plomb, des quantités d'acide azotique et d'eau oxygénée égales à deux fois la quantité théorique, le métal est oxydé par l'eau oxygénée dans la proportion de 70 p. 100 environ et attaqué par l'acide azotique seul dans la proportion de 30 p. 100 environ.

Résumé des conclusions de la deuxième partie.

Plomb + eau oxygénée

En milieu neutre : Décomposition catalytique de H^2O^2 et formation de traces de PbO^2 .

Décomposition catalytique de H^2O^2 et formation de PbO^2 ; la proportion de celui-ci est plus élevée qu'en milieu neutre.

La quantité de PbO^2 augmente :

En milieu

1° Par l'agitation.

2° Avec la masse de H^2O^2 .

3° — Pb.

4° — NaOH.

sodique :

La quantité de PbO^2 augmente avec la dilution jusqu'à un maximum et diminue ensuite.

La quantité de PbO^2 diminue quand la température s'élève.

En présence de NH^3 ou de CO^3Na^2 : Décomposition catalytique de H^2O^2 et formation de traces de PbO^2 .

Pas de décomposition catalytique de H^2O^2 .

En milieu

Le plomb est d'une part oxydé ($\rightarrow \text{PbO}$) par

nitrique :

l'eau oxygénée et d'autre part, attaqué par l'acide azotique seul.

TROISIÈME PARTIE

Oxydes de plomb et eau oxygénée.

Nous avons étudié l'action de l'eau oxygénée sur le protoxyde de plomb et son hydrate, sur l'oxyde salin Pb^3O^4 et sur le bioxyde de plomb. Il apparaît nettement que c'est le bioxyde qui, dans tous les cas, détermine la décomposition de l'eau oxygénée, soit qu'on l'ajoute à celle-ci, soit qu'il se forme d'abord lorsqu'on part du protoxyde; aussi nous paraît-il plus rationnel de commencer par l'étude du bioxyde.

L'allure de la réaction est très différente suivant que le milieu est neutre, alcalin ou acide. Nous étudierons successivement ces trois cas.

I. Bioxyde de plomb et eau oxygénée en milieu neutre.

La décomposition de l'eau oxygénée par le bioxyde de plomb est connue depuis longtemps. Dès 1818, année de la découverte de l'eau oxygénée, Thenard en fait déjà mention. De nombreux chimistes ont repris cette étude et leurs résultats ont été plus d'une fois différents, voire même contradictoires.

Dans un mémoire lu le 23 novembre 1818 à l'Académie des Sciences (21), Thenard s'exprime ainsi : « L'eau oxygénée mise en contact avec l'oxyde d'argent, le réduit tout à coup en se dés-oxygénant elle-même, de sorte que l'effervescence est très considérable. L'argent à l'état métallique la dés-oxygène presque aussi bien qu'à l'état d'oxyde; il en est de même de l'oxyde puce de plomb. »

Dans un autre mémoire présenté par le même savant à l'Aca-

démie, le 18 janvier 1819, il est dit : « La chaleur de l'eau bouillante dégage promptement tout l'oxygène de l'eau oxygénée; il en est de même du charbon, des bioxydes de manganèse ou de plomb. Souvent l'oxyde abandonne son oxygène. »

Longtemps après, Schöne (23) reprend l'étude de cette réaction et parvient aux résultats suivants : L'eau oxygénée est décomposée par le bioxyde de plomb, cependant dans certaines conditions, l'action doit être purement catalytique; tout au moins dans les solutions neutres ou diluées, le bioxyde n'est décomposé que d'une façon insignifiante en protoxyde et oxygène. Si Thenard, en employant de l'eau oxygénée concentrée, a observé une réduction complète à l'état de protoxyde, cela doit provenir simplement du dégagement de chaleur produit par la décomposition rapide de l'eau oxygénée.

Martinon (24), dans un travail sur l'action des bioxydes de manganèse et de plomb sur l'eau oxygénée, conclut qu'en solution neutre, le bioxyde de plomb réagit d'abord sur l'eau oxygénée comme en milieu acide : $\text{PbO} + \text{O}^2$, mais PbO se trouvant en face d'oxygène en fixe un atome, de sorte qu'il ne se dégage qu'un atome d'oxygène et que le bioxyde de plomb est inaltéré.

Quelques années plus tard, Gigli (25) parvient à des résultats analogues : le bioxyde de plomb ne dégage de l'eau oxygénée que l'oxygène actif, sans être lui-même réduit; cette réduction n'a lieu que lorsque des acides étrangers sont contenus dans l'eau oxygénée.

Il semble qu'aucun de ces chimistes n'ait étudié quantitativement la réaction, sans quoi leurs conclusions eussent été toutes différentes.

Dans les traités de chimie, nous relevons des contradictions analogues; citons au hasard :

Premier Dictionnaire de Chimie de Wurtz : Certains corps décomposent l'eau oxygénée en revenant à l'état métallique. Tels sont : Ag^2O , HgO , PbO^2 .

Gmelin-Kränt (26) : Le bioxyde de plomb est décomposé par l'eau oxygénée en donnant : $\text{H}^2\text{O} + \text{PbO} + \text{O}^2$.

Willm et Hanriot (27) : L'oxyde d'argent mis en présence de

l'eau oxygénée, non seulement la décompose mais est décomposé lui-même pour donner de l'argent métallique. PbO^2 , Ag^2O , Au^2O^3 se comportent de même.

De pareilles divergences nous ont incité à reprendre l'étude de cette question. Nous verrons que certaines influences peuvent faire varier l'état final de la réaction sans cependant en modifier l'allure générale.

Nous avons utilisé le bioxyde commercial pur, après nous être assuré qu'il ne renfermait aucun métal étranger et notamment du manganèse. Dans les expériences demandant une grande précision, nous avons utilisé le bioxyde purifié suivant la technique indiquée dans la première partie de notre travail.

A. *Essais préliminaires.*

L'eau oxygénée, même étendue (10 vol.), est décomposée avec violence par le bioxyde de plomb. Comme dans toutes les réactions de ce genre, où la concentration des substances réagissantes règle la vitesse de la réaction, la décomposition se ralentit rapidement et la disparition de l'eau oxygénée n'est complète qu'après plusieurs jours.

Au fur et à mesure que se poursuit la destruction de l'eau oxygénée, la couleur du bioxyde passe au jaune brun, ce qui témoigne déjà d'une réduction partielle de ce corps.

A moins d'indications contraires, dans tous les essais qui vont suivre, l'eau oxygénée a été versée d'un seul coup sur le bioxyde de plomb, de façon à répartir celui-ci dans la masse du liquide; le mélange a été ensuite agité sans interruption pendant deux à trois minutes, temps nécessaire pour que l'effervescence vive soit terminée; l'agitation a été fréquente le premier jour, puis répétée dix à vingt fois les jours suivants. Le dosage du bioxyde de plomb n'a été fait que lorsque la recherche de l'eau oxygénée a été négative dans le liquide. Nous appellerons « *bioxyde de plomb résiduel* » celui qui subsiste, la réaction achevée.

On peut supposer que certains facteurs exercent une influence sur cette réaction. Avant d'aborder cette étude, il n'est pas inu-

tile de rechercher si, dans des conditions identiques ou, plus exactement, d'apparences identiques, on obtient les mêmes résultats. Nous ne devons pas oublier que cette réaction se poursuit en milieu hétérogène et qu'il est par conséquent difficile de conduire plusieurs essais dans des conditions rigoureusement les mêmes.

Les expériences suivantes ont été faites en utilisant des vases de même forme et de même capacité; l'agitation a été sensiblement la même pour tous les essais. H_2O_2 (à 1 mol. gr. 22 p. lit.) = 20 cc.; PbO_2 = 0 gr. 30 environ. Les quantités de PbO_2 sont exprimées en grammes.

PbO_2 pesé.	PbO_2 résiduel.	PbO_2 réduit.	PbO_2 réduit 0/0.
0.3040	0.1718	0.1322	43.48
0.3003	0.1765	0.1238	41.26
0.3050	0.1735	0.1315	43.11
0.2980	0.1722	0.1258	42.21
0.2995	0.1695	0.1300	43.31

La différence entre les chiffres extrêmes est de 43.48 — 41.26 = 2.22 p. 100. Ces résultats sont concordants si l'on tient compte des erreurs d'expériences et de l'impossibilité de mélanger instantanément les réactifs.

Ces essais nous montrent que la catalyse de l'eau oxygénée par le bioxyde de plomb s'accompagne d'une réduction de celui-ci.

B. Variable : Agitation.

Pour étudier l'influence de l'agitation, nous avons fait réagir 40 cc. d'eau oxygénée (à 1 mol. gr. 00 par lit.) sur 0 gr. 30 de bioxyde de plomb; l'eau oxygénée a été au préalable additionnée de 120 cc. d'eau pour diminuer la vitesse de la réaction.

Essais 1 et 2. Agitation continue durant cinq minutes puis fréquente, trente fois par jour environ.

Essais 3 et 4. Le liquide est versé doucement sur le bioxyde afin de mélanger le moins possible; on laisse au repos pendant vingt-cinq jours. Après ce laps de temps, il reste encore des

traces d'eau oxygénée non décomposée; le liquide est alors agité souvent pour terminer la réaction.

Dans le tableau ci-dessous, les quantités de bioxyde de plomb sont exprimées en grammes.

		PbO ² pesé.	PbO ² résiduel.	PbO ² réduit.	PbO ² réduit 0/0.	Moyennes.
Agitation	1.	0.2981	0.1135	0.1846	61.92	61.54
	2.	0.3000	0.1165	0.1835	61.17	
Repos	3.	0.2989	0.0986	0.2003	67.01	65.64
	4.	0.3010	0.1075	0.1935	64.28	

Nous pouvons conclure que l'agitation diminue la quantité de bioxyde de plomb réduit, mais cette diminution est faible.

Recherchons s'il est possible de fournir une interprétation de ce fait. Nous verrons bientôt (F) que le taux de réduction du bioxyde augmente avec le degré de dilution. Quand l'agitation intervient, l'eau oxygénée réagit, à chaque instant, sous la concentration qu'elle possède dans le liquide à cet instant. Dans un liquide au repos, la concentration de l'eau oxygénée baisse rapidement dans la couche voisine du bioxyde et malgré le jeu de la diffusion, cette concentration est toujours inférieure à celle du reste du liquide. Tout se passe donc, dans un milieu non agité, comme si l'eau oxygénée était plus diluée, ce qui a pour conséquence de pousser plus avant la réduction du bioxyde.

Il semble cependant que la dilution n'est pas seule en cause, car les différences constatées sont bien faibles si on les compare à celles qu'entraînent les variations du taux de la dilution. C'est qu'en effet, une autre cause intervient, laquelle favorise la réduction dans un liquide agité; dans un tel liquide, les grains de bioxyde, supposés de même grosseur, réagissent à un égal degré sur l'eau oxygénée, puisqu'ils sont répartis également dans le mélange. Dans un liquide au repos, c'est surtout la couche superficielle des grains qui intervient¹. La masse réagissante du bioxyde est donc plus grande dans le premier cas que dans le second. Or nous apprendrons (v. E) que, pour un même

1. La preuve en est faite expérimentalement : la teinte du bioxyde est plus claire à la surface de la couche que dans sa masse.

volume d'eau oxygénée, la quantité de bioxyde réduit augmente avec celle mise en expérience.

C. Variable : Température.

Pour avoir des résultats comparables, nous avons opéré de la manière suivante : Sur 0 gr. 30 environ de bioxyde de plomb, on verse 100 cc. d'eau portée à une température un peu supérieure à celle désirée; on ajoute l'eau oxygénée et on note la température.

Série I. H^2O^2 (0 mol. gr. 9375 par litre) = 20 cc.

— II. H^2O^2 (0 mol. gr. 8125 par litre) = 25 cc.

Les quantités de PbO^2 sont exprimées en grammes.

	PbO^2 pesé.	Température.	PbO^2 résiduel.	PbO^2 réduit.	PbO^2 réduit 0/0.
Série I	0.2982	13°	0.1344	0.1538	51.57
	0.3004	58°	0.1403	0.1601	53.29
	0.3032	73°	0.1463	0.1569	51.74
	0.2946	92°	0.1523	0.1423	48.31
Série II	0.2987	12°	0.1403	0.1584	53.36
	0.3001	40°	0.1450	0.1551	51.70
	0.2990	61°	0.1344	0.1646	55.05
	0.2960	95°	0.1464	0.1496	50.54

Les différences sont faibles; ces résultats sembleraient indiquer l'existence d'un maximum de réduction vers 60°, mais les écarts nous paraissent trop minimes pour nous y arrêter; nous nous bornerons à conclure que la température ne semble pas exercer d'influence sur le taux de réduction du bioxyde de plomb.

D. Variable : H^2O^2 .

Nous avons fait plusieurs séries d'essais dans lesquelles nous avons fait réagir des quantités croissantes d'eau oxygénée sur la même quantité de bioxyde de plomb. Voici les résultats de l'une d'elles :

H^2O^2 (1 mol. gr. p. lit.); $\text{PbO}^2 = 0$ gr. 30 environ; volume constant = 210 cc.
 PbO^2 pesé (gr.). H^2O^2 (cc). PbO^2 résiduel (gr.). PbO^2 réduit. PbO^2 réduit 0/0.

0.2950	1	0.2028	0.0922	31.26
0.3005	2	0.1613	0.1332	44.32
0.3000	3	0.1555	0.1445	48.16
0.3010	5	0.1469	0.1541	51.21
0.3000	7	0.1395	0.1605	53.50
0.3001	10	0.1368	0.1633	54.42
0.3000	15	0.1332	0.1668	55.60
0.3010	30	0.1268	0.1742	57.88
0.3005	60	0.1280	0.1725	57.39
0.2999	100	0.1227	0.1772	59.11
0.3002	150	0.1229	0.1773	59.06
0.3009	210	0.1169	0.1840	61.15

Nous voyons que l'influence de doses croissantes d'eau oxygénée se fait surtout sentir pour de petites quantités de ce corps. Si l'on porte en abscisses les quantités d'eau oxygénée et en ordonnées les pourcentages de bioxyde réduit, on obtient une courbe fortement ascendante entre les points d'abscisses 0 et 2. Si l'on compare les résultats des essais extrêmes, 1 et 12, on voit que 1 cc. d'eau oxygénée a réduit une quantité de bioxyde égale à la moitié de celle qu'a décomposée un volume deux cents fois plus grand.

La réduction du bioxyde de plomb par l'eau oxygénée ne fait donc aucun doute; si cette réduction n'est pas quantitative, c'est qu'au contact de l'eau oxygénée, le protoxyde de plomb régénère le bioxyde. Les données du tableau nous montrent que la régénération du bioxyde est surtout active dans les solutions concentrées d'eau oxygénée. Dans de telles solutions, l'action est, au début, une réaction presque strictement catalytique, tandis qu'à la fin, elle a un caractère très marqué de réduction réciproque.

Vers quelle valeur tend la proportion de bioxyde réduit quand la quantité d'eau oxygénée augmente indéfiniment? Autrement dit, peut-on, par l'addition d'une quantité suffisamment grande d'eau oxygénée parvenir à la réduction totale du bioxyde? On ne

peut, évidemment, résoudre cette question par l'expérimentation directe, mais nous avons un moyen indirect pour la solutionner. Nous verrons ultérieurement, qu'en faisant agir l'eau oxygénée sur le protoxyde de plomb, il se forme un peu de bioxyde et que la quantité de celui-ci augmente, de très peu il est vrai, quand croît la quantité d'eau oxygénée. Si la réduction du bioxyde était complète pour une quantité suffisamment grande d'eau oxygénée, il ne devrait pas se former de bioxyde dans l'action de l'eau oxygénée sur le protoxyde ou, s'il s'en formait, la quantité devrait diminuer quand augmente celle de l'eau oxygénée. On peut objecter, il est vrai, que l'augmentation de la quantité de bioxyde, constatée dans cette dernière action, est un acheminement vers un maximum au delà duquel la quantité de bioxyde diminuerait pour tendre vers zéro. Ce fait est, selon nous, bien peu probable; en effet, cette augmentation a été très régulière jusqu'à la plus grande quantité d'eau oxygénée que nous ayons employée, quantité qui correspondait à deux cents molécules pour une de protoxyde de plomb. Il est donc très probable que l'eau oxygénée est incapable de réduire complètement le bioxyde de plomb: cette manière de voir trouvera une confirmation au paragraphe suivant.

De ce qui précède nous pouvons conclure que l'eau oxygénée est catalysée par le bioxyde de plomb; celui-ci est partiellement réduit à l'état de protoxyde et la réduction est d'autant plus avancée que l'eau oxygénée est ajoutée en plus grande quantité. D'après la façon dont l'eau oxygénée réagit sur le protoxyde de plomb, on peut admettre que la réduction n'est jamais complète quelque grande que soit la quantité d'eau oxygénée qui intervient.

E. Variable : PbO^2 .

Nous avons vu au début de cette partie, que, si l'on fait constants le volume du liquide et les proportions des corps réagissants, le taux de réduction du bioxyde de plomb est sensiblement constant (à 2,22 p. 100 près dans nos expériences).

Pour avoir des résultats comparables, il faut ajouter une nouvelle condition : les diverses prises de bioxyde de plomb doivent être prélevées sur le même échantillon. L'état de division du bioxyde, c'est-à-dire la surface des grains, exerce une notable influence.

De deux échantillons que nous avons examinés, lesquels se sont révélés, à peu de chose près, également purs à l'analyse (97,5 et 98,6 p. 100), l'un (PbO^2 N° 1) donnait avec l'eau une suspension beaucoup plus stable que l'autre (PbO^2 N° 2). Sous l'action de l'eau oxygénée, le premier a subi une réduction beaucoup plus avancée que le second, ainsi que le montrent les essais suivants :

H^2O^2 (1 mol. gr. 19 p. lit.) = 20 cc. Les quantités de PbO^2 sont exprimées en grammes.

	PbO^2 pesé.	PbO^2 résiduel.	PbO^2 réduit.	PbO^2 réduit 0/0.
PbO^2 N° 1.	0.3008	0.1469	0.1539	51.15
	0.2997	0.1516	0.1481	49.41
PbO^2 N° 2.	0.3011	0.1749	0.1262	41.93
	0.3002	0.1705	0.1297	43.20

De ces essais, on peut déduire que, toutes choses égales d'ailleurs, la réduction du bioxyde de plomb par l'eau oxygénée est d'autant plus avancée que les grains de bioxyde sont plus petits.

L'étude de l'action de l'eau oxygénée sur le bioxyde de plomb en faisant seulement varier ce dernier corps, va nous permettre de compléter ce que nous savons sur l'influence de l'eau oxygénée.

H^2O^2 (0 mol. gr. 8125 p. lit.) = 50 cc. Les quantités de PbO^2 sont exprimées en grammes.

PbO^2 pesé.	0.0940	0.5000	0.9972	1.9956	2.9990
PbO^2 résiduel.	0.0314	0.2560	0.5989	1.3979	2.2338
PbO^2 réduit.	0.0626	0.2440	0.3983	0.5977	0.7602
PbO^2 réduit 0/0.	66.59	48.80	39.94	29.95	25.34

Nous voyons immédiatement que pour une même quantité d'eau oxygénée, la quantité de bioxyde de plomb réduit aug-

mente en valeur absolue et diminue en valeur relative quand la quantité de bioxyde mise en expérience augmente.

A l'aide des données de ce tableau, calculons par extrapolation vers quelle limite tend le taux de réduction du bioxyde, quand la quantité de celui-ci tend vers zéro. La valeur de cette limite est de 74,19 p. 100 dans les conditions de nos expériences. Or pour une quantité constante d'eau oxygénée, si la quantité de bioxyde mise en expérience tend vers zéro, le rapport H^2O^2/PbO^2 , tend vers l'infini; nous voyons que, dans ce cas, la réduction du bioxyde n'est pas complète. Nous avons ainsi une confirmation des conclusions énoncées au paragraphe D.

F. Variable : H^2O .

$PbO^2 = 0$ gr. 30 environ; H^2O^2 (1 mol. gr. p. lit.) = 30 cc.

Les quantités de PbO^2 sont exprimées en grammes.

Volume total (cc).	PbO^2 pesé.	PbO^2 résiduel.	PbO^2 réduit.	PbO^2 réduit 0/0.
30	0.2990	0.1723	0.1267	42.56
100	0.2990	0.1661	0.1329	44.30
200	0.3000	0.1538	0.1462	48.73
400	0.2990	0.1322	0.1678	55.93
800	0.3000	0.0769	0.2231	74.36

L'influence de l'eau est manifeste; elle se traduit par une forte augmentation du taux de réduction du bioxyde de plomb.

Nous pouvons traduire cette conclusion sous une autre forme et dire: Sous l'influence de dilutions croissantes, la réaction du bioxyde de plomb sur l'eau oxygénée tend à perdre son caractère catalytique ou mieux tend à devenir une réaction de réduction réciproque.

G. Mécanisme général de la réaction.

L'action qu'exerce le bioxyde de plomb sur l'eau oxygénée est une réaction catalytique: une quantité finie de bioxyde peut théoriquement décomposer une quantité infinie d'eau oxygénée.

Dans le cours de la réaction, le bioxyde subit une série de réductions et de reformations; mais ces actions successives ne sont pas équivalentes puisqu'à la fin de la réaction le bioxyde a été réduit partiellement. La quantité de bioxyde qui a été réduit est l'expression numérique de la résultante de ces actions successives.

L'importance relative de ces réductions et oxydations successives varie à chaque instant dans le cours de la réaction. Par exemple, si l'on part d'une eau oxygénée relativement concentrée, l'importance des réductions l'emporte de peu, au début de la réaction, sur celle des oxydations; la décomposition de l'eau oxygénée se poursuit suivant un mécanisme voisin de la catalyse théorique. Mais au fur et à mesure que la concentration de l'eau oxygénée baisse, la reconstruction du bioxyde de plomb est de moins en moins complète et lorsque l'eau oxygénée est très diluée, la réaction a un caractère très marqué de catalyse réciproque.

Nous avons appelé « *bioxyde de plomb résiduel* » le bioxyde qui subsiste quand la réaction est achevée. La notion de bioxyde résiduel a évidemment une signification différente suivant que le composé du plomb qui réagit sur l'eau oxygénée renferme ou non du bioxyde de plomb. On pourrait substituer à cette notion, une autre notion plus précise et plus générale, par exemple celle de la résultante des réductions et reformations successives du bioxyde de plomb. La mesure de cette résultante serait donnée par la différence entre la quantité de bioxyde de plomb qui existe quand la réaction est achevée et celle qui est mise à réagir sur l'eau oxygénée.

La résultante sera positive quand la quantité de bioxyde résiduel est plus grande que la quantité de bioxyde qui existait avant l'intervention de l'eau oxygénée; c'est le cas de la réaction du plomb sur l'eau oxygénée. Elle sera négative dans le cas contraire, par exemple dans la réaction du bioxyde de plomb sur l'eau oxygénée. Nous voyons immédiatement que la valeur absolue de la résultante sera d'autant plus faible que le caractère catalytique d'une réaction est plus accentué.

II. $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ en milieu alcalin (NaOH).

L'alcalinité d'un milieu, au sens courant du mot, peut être obtenue par l'addition à ce milieu, de substances chimiquement très différentes : bases fixes, bases volatiles, sels à réaction alcaline. Nous avons étudié l'influence de chacune de ces catégories de substances en prenant respectivement comme types, la soude, l'ammoniaque, le carbonate et le borate de sodium. Nous nous occuperons dans ce paragraphe de l'action du bioxyde de plomb sur l'eau oxygénée en présence de soude.

Cette étude a fait l'objet d'un nombre restreint de travaux.

Martinon (24) a trouvé qu'en solution alcaline, le bioxyde de plomb décompose l'eau oxygénée sans subir d'altération.

Le Dictionnaire de Chimie de Wurtz (28) reproduit cette assertion sans indication d'origine.

A. S. Lœvenhart et J. H. Kastle (29) ont conclu de même. Ces chimistes admettent la formation, dans une phase initiale, d'un holoxyde instable lequel se décomposerait en eau, oxygène moléculaire et bioxyde de plomb. Il est probable que ces auteurs ne se sont livrés à aucun dosage ; quelques déterminations quantitatives du bioxyde de plomb résiduel leur auraient donné une opinion différente.

Enfin, G. Brelig et R. Müller von Bernek (1) ont étudié la réaction au point de vue physico-chimique ; ils ont mesuré la vitesse de décomposition de l'eau oxygénée mais sans déterminer l'ordre de la réaction.

Nous avons utilisé dans tous les essais, la lessive de soude à 33 p. 100, préparée avec la soude pure à l'alcool.

A. Variable : NaOH.

En présence de soude, non seulement le bioxyde de plomb mais aussi la soude, quoique à un degré bien plus faible, concourt à la décomposition catalytique de l'eau oxygénée. L'étude

de la catalyse de l'eau oxygénée par la soude a fait l'objet d'une étude étendue par Lemoine (30).

Nous donnons ci-dessous les résultats de deux séries d'essais. Les quantités de bioxyde de plomb sont exprimées en gr. et celles de soude, en cc.

Série I. H_2O_2 (0 mol. gr. 8125 p. lit.) = 20 cc.; volume total = 70 cc.

Série II. H_2O_2 (0 mol. gr. 750 p. lit.) = 40 cc.; volume total = 65 cc.

	NaOH 4/3.	PbO ² pesé.	PbO ² résiduel.	PbO ² réduit.	PbO ² réduit 0/0.
Série I.	0	0.2983	0.1894	0.1089	36.50
	2	0.2800	0.1384	0.1416	50.57
	4	0.3030	0.1291	0.1739	57.39
	6	0.3001	0.1126	0.1875	62.50
	8	0.3003	0.1015	0.1988	66.21
	10	0.3020	0.0861	0.2159	71.49
	15	0.3000	0.0741	0.2259	75.32
	20	0.2995	0.0659	0.2336	77.94
	25	0.3034	0.0584	0.2450	80.75
	50	0.3000	0.0315	0.2685	89.50
Série II.	0	0.3000	0.1704	0.1296	43.20
	5	0.3240	0.1107	0.2133	65.83
	10	0.3005	0.0630	0.2375	79.03
	15	0.3001	0.0419	0.2582	86.07
	20	0.3010	0.0199	0.2811	93.40
	25	0.2994	0.0152	0.2842	94.91

De ces expériences, nous concluons que la présence de soude élève le taux de réduction du bioxyde de plomb.

Pour une quantité suffisamment grande de soude, pourrait-on parvenir à la réduction complète du bioxyde de plomb? Nous ne le pensons pas. Nous verrons ultérieurement que le protoxyde de plomb en agissant sur l'eau oxygénée, en présence de beaucoup de soude, donne du bioxyde, ce qui est un argument en faveur de cette hypothèse.

Pour savoir si le bioxyde de plomb pourrait être décelé à la fin de la réaction en faisant celle-ci en présence de beaucoup de soude, nous avons fait réagir un mélange de 10 cc. d'eau

oxygénée (1 mol. gr. p. lit.) et 40 cc. de soude à 33 p. 100 sur 0 gr. 05 de bioxyde de plomb. La réaction achevée et après traitement par le bicarbonate de soude (v. p. 9), nous avons pu caractériser très nettement le bioxyde. Dans cet essai, les quantités de réactifs employées correspondaient à 1 molécule de bioxyde pour 1600 molécules d'alcali.

B. Variable : Température.

H^2O^2 (1 mol. gr. 0875 p. lit.) = 20 cc.; PbO^2 = 0 gr. 40 environ;
Lessive de soude (20 0/0 de $NaOH$) = 25 cc.; volume constant = 50 cc.

Dans le tableau ci-dessous, les poids de bioxyde sont exprimés en grammes.

Un essai fait à la température ordinaire en remplaçant la lessive de soude par le même volume d'eau, a donné :

PbO^2 pesé = 0.4008; PbO^2 réduit = 0.1483 soit 37 0/0.

Température.	PbO^2 pesé.	PbO^2 résiduel.	PbO^2 réduit.	PbO^2 réduit 0/0.
21°	0.4010	0.1016	0.2994	74.76
48°	0.3999	0.0357	0.3636	90.90
63°	0.3990	0.0180	0.3810	95.48
101°	0.4108	traces		

De ces résultats nous concluons que l'effet de la température s'ajoute à celui de la soude pour élever le taux de réduction du bioxyde de plomb.

Cette conclusion est intéressante; en effet, nous avons vu qu'en milieu neutre, la température n'exerce pas d'influence sensible sur la réduction du bioxyde de plomb par l'eau oxygénée.

C. Variable : H^2O^2 .

Voici les résultats de deux séries d'essais où la quantité d'eau oxygénée est seule variable : les quantités de bioxyde de plomb sont exprimées en grammes et celles d'eau oxygénée, en cc.

Série I. H^2O^2 (0 mol. gr. 910 p. lit.) ; NaOH $1/3 = 5$ cc. ; volume constant = 20 cc.
Série II. H^2O^2 (1 mol. gr. p. lit.) ; NaOH $1/3 = 10$ cc. ; volume constant = 200 cc.

	H^2O^2 .	PbO^2 pesé.	PbO^2 résiduel.	PbO^2 réduit.	PbO^2 réduit 0/0.
Série I.	10	0.2970	0.0984	0.1986	66.86
	20	0.3001	0.0954	0.2046	68.20
	40	0.2990	0.0861	0.2129	71.20
	60	0.3000	0.0769	0.2231	74.33
	100	0.3000	0.0707	0.2293	76.43
	200	0.2989	0.0652	0.2337	78.20
Série II.	25	0.2994	0.0800	0.2194	73.13
	50	0.3000	0.0714	0.2286	76.20
	75	0.2950	0.0615	0.2335	79.66
	100	0.3003	0.0598	0.2405	80.10
	200	0.3000	0.0563	0.2437	81.25

De même qu'en milieu neutre, en solution sodique, le taux de réduction du bioxyde de plomb augmente avec la quantité d'eau oxygénée mise en expérience.

D. Variable : Eau.

H^2O^2 (1 mol. gr. 6875 p. lit.) = 10 cc. ; PbO^2 = 0 gr. 30 environ ;
Lessive de soude (20 0/0 de NaOH) = 10 cc.

Un essai fait en remplaçant la lessive de soude par un égal volume d'eau a donné : (les poids sont exprimés en gr. et les volumes en cc.)

PbO^2 pesé = 0.3000 ; PbO^2 réduit = 0.2000, soit 33.33 0/0.

Volume total.	PbO^2 pesé.	PbO^2 résiduel.	PbO^2 réduit.	PbO^2 réduit 0/0.
20	0.3021	0.1075	0.1946	64.41
250	0.2940	0.1105	0.1835	62.41
500	0.3039	0.1145	0.1894	62.30
1000	0.3011	0.1185	0.1826	60.64

Nous avons vu qu'en milieu neutre, la dilution est un important facteur de réduction du bioxyde de plomb par l'eau oxygénée. Les essais ci-dessus nous montrent qu'en présence de soude, la dilution semble plutôt abaisser le taux de réduction du bioxyde.

Comme les différences observées sont faibles, nous nous bornons à conclure qu'en présence de soude, la dilution n'exerce pas d'influence sensible sur la réduction du bioxyde de plomb par l'eau oxygénée.

Ce résultat est intéressant à enregistrer ; c'est probablement dans l'action de l'eau oxygénée sur la soude qu'il faut chercher la raison de cette particularité.

III. PbO^2 et H^2O^2 en milieu alcalin (NH^3 et sels à réaction alcaline).

Nous étudierons successivement l'influence de l'ammoniaque, du carbonate neutre de sodium et du borate de sodium.

A. PbO^2 et H^2O^2 en présence d'ammoniaque.

Dans les essais suivants, l'eau oxygénée (1 mol. gr. p. lit.) a été employée à la dose de 40 cc. et le volume a été fait constant (90cc.) par addition d'eau. Pour nous mettre à l'abri des causes d'erreurs résultant d'une action éventuelle de l'ammoniaque sur le bioxyde de plomb, nous avons ajouté, douze heures après le mélange des réactifs, c'est-à-dire quand la réaction est en grande partie achevée, des quantités suffisantes d'ammoniaque et d'eau de façon à avoir la même quantité d'alcali et le même volume total pour chaque essai.

Dans le tableau ci-dessous, les quantités d'ammoniaque sont exprimées en cc. et celles de bioxyde de plomb, en grammes.

NH^3 .	PbO^2 pesé.	PbO^2 résiduel.	PbO^2 réduit.	PbO^2 réduit 0/0.
0	0.2983	0.1422	0.1561	52.32
5	0.3003	0.1471	0.1532	51.05
10	0.2994	0.1475	0.1519	50.65
20	0.3016	0.1425	0.1591	52.75
50	0.2989	0.1424	0.1565	52.34

D'où il résulte qu'en milieu ammoniacal, la quantité de bioxyde de plomb qui est réduit par l'eau oxygénée est sensiblement la même qu'en milieu neutre.

Ce résultat est à rapprocher de celui que nous avons obtenu en faisant réagir le plomb sur l'eau oxygénée; nous avons vu que dans ce cas, la présence d'ammoniaque ne semble pas modifier la quantité de bioxyde de plomb formée.

B.. H^2O^2 et PbO^2 en présence de carbonate de sodium.

Nous avons fait réagir sur 0 gr. 30 environ de bioxyde de plomb, 30 cc. d'eau oxygénée (1 mol. gr. p. lit.), en présence de quantités croissantes de carbonate de sodium; le volume était constant (80 cc.) dans tous les essais. Douze heures après le mélange des réactifs, pour les raisons indiquées au paragraphe précédent, les quantités de carbonate de sodium ont été égalisées dans tous les liquides.

CO_3Na^2 1/3 (cc).	PbO^2 pesé.	PbO^2 résiduel.	PbO^2 réduit.	PbO^2 réduit 0/0.
0	0.2988	0.1629	0.1359	45.50
5	0.3015	0.1075	0.1940	64.34
10	0.3000	0.0836	0.2164	72.13
20	0.2975	0.0224	0.2751	92.47
50	0.3001	0.0090	0.2911	97.03

Ces expériences nous montrent que la présence de carbonate de sodium élève de beaucoup le taux de réduction du bioxyde de plomb par l'eau oxygénée.

Nous verrons dans la suite que le protoxyde de plomb donne des traces de bioxyde en agissant sur l'eau oxygénée en présence de carbonate de sodium. Ce fait nous autorise à admettre que la réduction du bioxyde par l'eau oxygénée, en présence de carbonate de soude, n'est jamais totale quelle que grande que soit la quantité de carbonate alcalin.

Remarquons que le carbonate de sodium et la soude, substances qui augmentent le taux de réduction du bioxyde de plomb par l'eau oxygénée, donnent des composés peroxygénés en présence de celle-ci. Cette remarque nous a incité à étudier l'influence du borate de sodium, corps qui donne, comme l'on sait, du perborate de sodium en réagissant sur l'eau oxygénée.

C. PbO^2 et H^2O^2 en présence de borate de sodium.

Le borate est dissous à chaud dans l'eau; la solution opérée, on laisse la température s'abaisser à 40° ; on ajoute l'eau oxygénée et on verse le mélange sur le bioxyde de plomb. Afin d'éviter la cristallisation du sel dans les liquides 4 et 5 et pour que tous les essais soient faits dans les mêmes conditions, tous les récipients sont placés douze jours à l'étuve à 40° , temps nécessaire pour que la réaction soit complète. Enfin, tous les jours, on ramène au volume initial par addition d'eau.

$PbO^2 = 0$ gr. 30 environ; H^2O^2 (1 mol. gr. p. lit.) = 30 cc.;
volume total = 230 cc.

Les quantités ci-dessous sont exprimées en grammes.

Borate.	PbO^2 pesé.	PbO^2 résiduel.	PbO^2 réduit.	PbO^2 réduit o/o.
0	0.2999	0.1382	0.1617	53.93
5	0.3000	0.1281	0.1719	57.30
10	0.3001	0.1175	0.1826	60.86
15	0.3002	0.1353	0.1649	54.96
20	0.2970	0.1297	0.1673	56.33

Nous constatons une élévation du taux de réduction du bioxyde de plomb, mais les différences sont faibles et irrégulières; nous ne pouvons tirer de conclusion certaine.

IV. PbO^2 et H^2O^2 en présence de certains sels neutres.

Nous n'aurions jamais étudié l'influence que peuvent exercer certains sels neutres, si un résultat d'expérience, que nous exposerons dans la suite, ne nous avait incité à le faire. Cette expérience nous a montré que l'acétate neutre de plomb élève le taux de réduction du bioxyde de plomb par l'eau oxygénée.

Pour mieux saisir le mécanisme de cette influence, nos essais ont porté sur deux sels de plomb : l'acétate et le nitrate et sur les sels de sodium correspondants. Pour chacune de ces substances, deux essais ont été faits en employant respectivement 0 mol. 10 et 0 mol. 20 de sel.

$\text{PbO}^2 = 0 \text{ gr. } 40 \text{ environ}$; H^2O^2 (0. mol. gr. 8125 p. lit.) = 20 cc.;
volume constant = 100 cc.

Les quantités ci-dessous sont exprimées en grammes.

Sel.	Poids du sel.	PbO^2 pesé.	PbO^2 résiduel.	PbO^2 réduit.	PbO^2 réduit 0/0.
		0.4030	0.2360	0.1670	41.44
Acétate de sodium {	2.72	0.4155	0.2429	0.1726	41.54
	5.44	0.4037	0.2409	0.1628	40.34
Nitrate de sodium {	1.70	0.4001	0.2360	0.1641	41.02
	3.40	0.3956	0.2349	0.1607	40.62
Acétate de plomb {	3.79	0.3978	0.2260	0.1718	43.18
	7.58	0.4000	0.2091	0.1909	47.72
Nitrate de plomb {	3.31	0.4009	0.1971	0.2038	50.82
	6.62	0.4000	0.0866	0.3134	78.35

Ces essais mettent en relief un fait remarquable : l'acétate de plomb et, plus encore, le nitrate élèvent le taux de réduction du bioxyde de plomb par l'eau oxygénée.

L'acétate et le nitrate de sodium semblent sans influence. Si nous prenons comme base, la moyenne des cinq premiers nombres de la cinquième colonne (moyenne = 40.99), nous voyons que, dans les conditions de nos expériences, le taux de réduction du bioxyde est élevé de 2. 19 % pour 0 mol. 10 et de 6.73 % pour 0 mol. 20 d'acétate, de 9. 83 % pour 0 mol. 10 et de 37.36 % pour 0 mol. 20 de nitrate.

Comment expliquer l'influence des sels plombiques? La façon d'agir de ces substances a quelque ressemblance avec celle des acides, ce qui tient peut-être à une hydrolyse partielle de ces sels.

V. PbO^2 et H^2O^2 en présence des acides.

On a coutume de représenter l'action du bioxyde de plomb sur l'eau oxygénée, en présence d'un acide par l'équation suivante :



Comme le bioxyde de plomb est capable de réagir sur l'eau oxygénée en l'absence des acides, il n'est pas sans intérêt de rechercher si, en présence de ces derniers, la réaction est bien toujours conforme au schéma ci-dessus.

Schöne (31) semble être le premier chimiste qui ait parlé de cette réaction.

Martinon (24) a montré que dans l'action des bioxydes de manganèse ou de plomb sur l'eau oxygénée, il se dégage deux atomes d'oxygène pour une molécule de bioxyde et d'eau oxygénée.

Nous ferons une étude détaillée de cette réaction en choisissant l'acide azotique comme type; nous verrons ensuite comment se comportent les acides les plus courants.

A. $PbO^2 + H^2O^2$ en présence d'acide azotique.

Nous avons vu (p. 11) que cette réaction avait été mise à profit par Schlossberg pour le dosage du bioxyde de plomb. Nous avons fait de nombreux essais en faisant varier les proportions relatives d'acide et d'eau oxygénée et en agitant ou non le mélange.

1^o Variables H^2O^2 et NO^3H . — Le bioxyde de plomb qui a été utilisé est celui qui a été purifié suivant la méthode indiquée p. 14 (titre 99,21 %) les prises d'essais ont été de 0 gr. 30 dans toutes les expériences. Dans les calculs ci-dessous, le bioxyde a été considéré comme pur, c'est-à-dire d'un titre égal à 100.

Dans les expériences où les réactifs ont été employés en quantité théorique, la réaction est très lente à s'effectuer; lorsqu'après des temps variant d'une à quinze heures, il ne restait plus que quelques grains de bioxyde, il a été ajouté un excès de réactif pour activer la réaction.

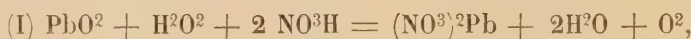
Dans les tableaux ci-dessous, les quantités d'acide et d'eau oxygénée sont exprimées en fonction de la quantité théorique de ces corps, prise comme unité, qui correspond à 0 gr. 30 de bioxyde de plomb.

a. H^2O^2 et NO^3H sont employés en quantité théorique.

Volume constant = 10 cc.

NO^3H .	H^2O^2 .	H^2O^2 décomposée.	Différence 0/0 H^2O^2 ajoutée — H^2O^2 décomposée.
1	1	0.9660	3.40
1	1	0.9720	2.80
1	1	0.9657	3.43
1	1	0.9680	3.17
			} moyenne = 3.10 %
			} moyenne = 3.30 %

Nous voyons que lorsque l'eau oxygénée et l'acide azotique sont employés en quantité théorique, la réaction se fait suivant l'équation :



et les résultats sont sensiblement les mêmes que le liquide soit agité ou non.

b. NO^3H est employé en excès et H^2O^2 , en quantité théorique.

NO^3H .	H^2O^2 .	H^2O^2 décomposée.	Différence 0/0 H^2O^2 ajoutée — H^2O^2 décomposée.
1	1	0.9604	3.96
2	1	0.9629	3.71
3	1	0.9547	4.53
5	1	0.9623	3.77
1	1	0.9610	3.90
2	1	0.9600	4.00
3	1	0.9567	4.33
5	1	0.9575	4.25
			} Moyenne = 3.99 %
			} Moyenne = 4.12 %

Les conclusions sont les mêmes que ci-dessus; nous pouvons donc en généraliser l'énoncé et dire : Quand l'eau oxygénée est employée en quantité théorique, la réaction se fait suivant l'équation habituelle que le liquide soit agité ou non.

c. H^2O^2 est employée en excès et NO^3H , en quantité théorique.

Volume constant = 25 cc.

NO^3H .	H^2O^2 .	H^2O^2 décomposée.	H^2O^2 catalysée.
1	1	0.9618	0
1	2	1.0350	0.0350
1	3	1.1403	0.1403
1	4	1.2642	0.2642
1	1	0.9560	0
1	2	1.1224	0.1224
1	3	1.2058	0.2058
1	4	1.3579	0.3579

De ces résultats, nous concluons que si l'acide azotique est employé en quantité théorique et l'eau oxygénée, en excès sur la quantité théorique, une fraction de l'eau oxygénée est catalysée par le bioxyde de plomb; cette fraction augmente avec la quantité d'eau oxygénée qu'on fait intervenir; elle est plus élevée quand le liquide est abandonné au repos que lorsqu'il est agité.

d. H^2O^2 et NO^3H sont employés en excès sur la quantité théorique.

1°. H^2O^2 et NO^3H sont employés en quantités équivalentes.

Volume constant = 50 cc.

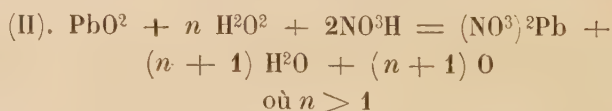
NO^3H .	H^2O^2 .	H^2O^2 décomposée.	H^2O^2 catalysée.
2	2	0.9590	0
6	6	0.9620	0
10	10	0.9809	0
15	15	0.9658	0
2	2	0.9677	0
6	6	1.0658	0.0658
10	10	1.1035	0.1035
15	15	1.1278	0.1278

2°. H^2O^2 est en excès sur NO^3H ; volume constant = 60 cc.

NO^3H .	H^2O^2 .	H^2O^2 décomposée.	H^2O^2 catalysée.
3	3	0.9595	0
3	6	1.0304	0.0304
3	10	1.1080	0.1080
3	16	1.1892	0.1892
3	3	0.9563	0
3	6	1.0884	0.0884
3	10	1.1494	0.1494
3	16	1.2721	0.2721

Ces résultats nous montrent que lorsque l'eau oxygénée et l'acide azotique sont employés en excès, la réaction se fait suivant l'équation habituelle si l'acide est ajouté en quantité au moins équivalente à celle de l'eau oxygénée et si le mélange est agité; dans les autres cas, le bioxyde de plomb tend à réagir sur l'eau oxygénée comme en milieu neutre et d'autant plus que le mélange n'est pas agité et que l'eau oxygénée est en excès sur l'acide azotique.

Pour résumer toutes les conclusions précédentes, nous dirons que dans l'action du bioxyde de plomb sur l'eau oxygénée en milieu nitrique, la réaction se fait suivant l'équation (I), 1. si l'eau oxygénée et l'acide sont employés en quantité théorique; 2. si l'eau oxygénée et l'acide étant employés en excès, la quantité d'acide est au moins équivalente à celle de l'eau oxygénée et que le mélange soit agité. Dans tous les autres cas, une partie de l'eau oxygénée est catalysée par le bioxyde de plomb; la proportion d'eau oxygénée catalysée augmente avec la masse de celle-ci qu'on fait réagir et diminue par l'agitation; la réaction se fait donc suivant l'équation :



Ces conclusions nous ont servi de guide pour préciser les conditions à remplir dans l'emploi de la méthode de Schlossberg (v. p. 13).

Nous avons vu que si l'on se place dans les conditions requises pour rendre la réaction (I) seule possible, la méthode de Schlossberg donne des résultats un peu inférieurs à ceux fournis par la méthode de Lux (v. p. 15). Si, différemment, l'agitation n'est pas suffisante ou si l'eau oxygénée est en trop grand excès par rapport à l'acide azotique, les résultats obtenus par le procédé de Schlossberg pourront être égaux ou supérieurs à ceux fournis par le procédé de Lux. C'est, à notre avis, pour cette raison que Schlossberg a trouvé par sa méthode un résultat supérieur de 1.05 % à celui obtenu par la méthode de Lux.

2^o Variable : H^2O . — Pour étudier l'influence de la dilution, nous avons fait deux séries d'essais. PbO^2 (à 99.21 %) = 0 gr.30. Dans les tableaux ci-dessous, les quantités d'eau oxygénée et d'acide azotique sont exprimées comme précédemment en prenant comme unité la quantité de ces corps qui correspond à 0 gr. 30 de bioxyde de plomb. Agitation fréquente.

		Série 1. $H^2O^2 = 1$; $NO^3H = 3$.		
		Série 2. $H^2O^2 = 2$; $NO^3H = 3$.		
Volume total (cc). H^2O^2 décomposée.		Différence 0/0 H^2O^2 théorique — H^2O^2 décomposée.		
Série 1	5	0.9671	3.29	} Moyenne = 3.40 %
	10	0.9621	3.79	
	25	0.9587	4.13	
	50	0.9693	3.07	
	100	0.9730	2.70	
Série 2	10	0.9830	1.70	} Moyenne = 2.15 %
	30	0.9818	1.82	
	60	0.9791	2.09	
	100	0.9682	3.18	
	150	0.9802	1.98	

De ces résultats, nous déduisons que dans les limites étudiées, la dilution est sans influence appréciable.

B. PbO^2 et H^2O^2 en présence d'autres acides.

Il était intéressant de rechercher si, en présence d'autres

acides, le bioxyde de plomb et l'eau oxygénée se comportent comme en présence d'acide azotique. C'est ce que nous avons fait, mais en limitant nos recherches au cas où l'acide et l'eau oxygénée sont employés en quantités convenables pour un bon dosage de bioxyde de plomb.

1° *Essais qualitatifs.* — Sur 0 gr. 30 de bioxyde de plomb, on a fait réagir un mélange de 7 cc. 5 d'acide normal (soit trois fois la quantité théorique) et d'un volume d'eau oxygénée correspondant à deux fois la quantité théorique.

Avec les acides acétique, formique, lactique et trichloracétique, l'attaque du bioxyde de plomb est rapide et complète.

La réduction du bioxyde est limitée avec les acides chlorhydrique, citrique, phosphorique, sulfurique et tartrique, le sel de plomb insoluble, qui résulte d'une attaque partielle, préservant le reste du bioxyde de plomb.

La réduction est inachevée après six mois de contact quand on emploie les acides phosphorique ou sulfurique; pendant ce laps de temps une partie de l'eau oxygénée est décomposée sans réduction correspondante du bioxyde de plomb.

2° *Essais quantitatifs.* — Ils ont été conduits comme les précédents; dès que la réaction était achevée, on ajoutait 0 cc. 5 d'acide azotique et on dosait l'excès d'eau oxygénée. Si la réduction du bioxyde de plomb était incomplète, on ajoutait, après trois heures de contact, 0 cc. 5 d'acide azotique pour la terminer. L'addition d'acide azotique a été insuffisante pour pousser la réaction jusqu'à son terme dans le cas des acides sulfurique et citrique. L'addition d'une nouvelle quantité d'eau oxygénée a permis d'atteindre le résultat cherché, mais seulement pour le dernier acide.

Quoique tous les acides organiques utilisés soient oxydés par le permanganate, l'action est assez lente pour ne pas gêner le titrage de l'excès d'eau oxygénée par ce réactif.

Les résultats de ces expériences (moyenne de trois essais) sont consignés ci-dessous. Comme précédemment, les quantités d'eau oxygénée et d'acide sont exprimées en fonction de la quantité théorique ($= 1$) de ces réactifs qui correspond au poids de bioxyde

de plomb employé (0 gr.30). L'acide azotique figure comme témoin dans ces essais.

$H^2O^2 = 2$; acide = 3; volume constant = 10 cc.

	Acide azotique.	Acide acétique.	Acide chlorhydrique.	Acide citrique.	Acide formique.
H^2O^2 décomposée.	0.9822	0.9890	0.9730	2.1050	0.9608
	Acide lactique.	Acide phosphorique.	Acide tartrique.	Acide trichloracétique.	
H^2O^2 décomposée.	0.8235	0.9850	0.9827	0.9707	

Les acides lactique et citrique se placent nettement en marge des autres acides. Avec l'acide lactique, une fraction importante de l'eau oxygénée (17, 65 % de la quantité théorique) n'a pas été décomposée par le bioxyde de plomb. Cela tient à ce qu'une partie du bioxyde a été réduite par l'acide lactique. Néanmoins la réaction qui met en jeu l'eau oxygénée est prépondérante. L'écart observé avec l'acide citrique est bien plus considérable (110,5 % de la quantité théorique) et de signe contraire. Nous reviendrons dans un instant sur ce cas très particulier.

Les différences relatives aux autres acides sont sensiblement du même ordre de grandeur. L'écart extrême entre ces différences est de 2,82 %. Les différences observées peuvent être imputables soit à l'oxydation directe de l'acide par le bioxyde de plomb, soit aux erreurs d'expériences. Etant donné la petitesse de ces différences, nous pouvons conclure que le bioxyde de plomb réagit sur l'eau oxygénée (employée en quantité deux fois théorique) en présence des acides acétique, chlorhydrique, formique, phosphorique, tartrique et trichloracétique (employés en quantité trois fois théorique) sensiblement suivant l'équation :



C. Cas de l'acide citrique. — L'action de l'eau oxygénée sur le bioxyde de plomb, en présence d'acide citrique, est marquée par un notable déficit en eau oxygénée. Quelle a été la destination de la fraction de l'eau oxygénée qui n'a pas réagi suivant l'équation générale? Nous avons d'abord vérifié que l'eau oxygénée

seule n'oxydait pas l'acide citrique soit avant, soit après l'addition d'acide azotique.

Pour cela, nous avons mis en contact, pendant huit heures, de l'eau oxygénée et de l'acide citrique, en présence ou non d'acide azotique; après ce laps de temps, l'eau oxygénée a été titrée par le permanganate. Dans le tableau ci-dessous, les quantités de réactifs sont exprimées en cc.

H ² O ² .	NO ³ H.	Ac. citrique 1/3.	MnO ⁴ K 0,25 N
3	1	0	23.7
3	0	5	23.9
3	1	5	23.8

L'acide citrique n'est donc pas oxydé par l'eau oxygénée. Puisque la quantité d'eau oxygénée décomposée est supérieure à celle que laisse prévoir l'équation générale, c'est donc qu'une partie de cette substance est catalysée par le bioxyde de plomb comme en milieu neutre. Si les choses se passent ainsi, le déficit en eau oxygénée doit augmenter avec la quantité de ce réactif qu'on fait intervenir et diminuer quand on fait croître la quantité d'acide citrique. C'est ce que nous allons vérifier.

A 0 gr. 30 de bioxyde de plomb, nous avons ajouté des quantités variables d'eau oxygénée et de solution d'acide citrique 1/3. Agitation fréquente. Après une demi-heure de contact, on ajoute trois gouttes d'acide azotique pour faciliter la solution du citrate de plomb. Une heure après, comme il reste encore du bioxyde de plomb non dissous, on ajoute 1 cc. d'acide azotique pour terminer la réaction. Dans les tableaux ci-dessous, les quantités d'eau oxygénée sont exprimées en permanganate de potassium 0, 25 normal.

1^o Variable : H²O². Ac. citrique 1/3 = 10 cc.; volume total = 30 cc

H ² O ² ajoutée.	51.6	86	129	172
H ² O ² décomposée.	15.6	18	27	30
H ² O ² catalysée.	5.6	8	17	20

Nous concluons que la quantité d'eau oxygénée catalysée croît avec celle mise en expérience.

VI. Résumé des conclusions relatives à l'action de PbO^2 sur H^2O^2

<i>En milieu neutre.</i>	$\left\{ \begin{array}{l} \text{La} \\ \text{quantité} \\ \text{de } \text{PbO}^2 \\ \text{réduit} \end{array} \right\}$	Réduction partielle de PbO^2 et catalyse de H^2O^2 .	
		$\left\{ \begin{array}{l} \text{augmente} \\ \text{avec} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{la masse de } \text{H}^2\text{O}^2. \\ \text{la masse de } \text{PbO}^2. \\ \text{la dilution.} \end{array} \right\}$
			ne varie pas sensiblement avec la température. diminue par l'agitation.
<i>En milieu alcalin.</i>	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NaOH} \\ \text{NH}^3 \text{ ou } \text{B}^+\text{O}^7\text{Na}^2 \\ \text{CO}^3\text{Na}^2 \end{array} \right\}$	Réduction partielle de PbO^2 et catalyse de H^2O^2 .	
		$\left\{ \begin{array}{l} \text{La} \\ \text{quantité} \\ \text{de } \text{PbO}^2 \\ \text{réduit} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{augmente} \\ \text{avec} \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{la masse de NaOH.} \\ \text{la masse de } \text{H}^2\text{O}^2. \\ \text{la température.} \end{array} \right\}$
			ne varie pas sensiblement par la dilution.
<i>En présence d'acétate ou de nitrate de plomb.</i>	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}^3 \text{ ou } \text{B}^+\text{O}^7\text{Na}^2 \\ \text{CO}^3\text{Na}^2 \end{array} \right\}$	Réduction partielle de PbO^2 ; cette réduction est du même ordre de grandeur qu'en milieu neutre.	
		Réduction partielle de PbO^2 , d'autant plus élevée que la masse de CO^3Na^2 est plus grande.	
<i>En milieu acide.</i>	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Réduction totale de } \text{PbO}^2 \text{ si } \text{H}^2\text{O}^2 \text{ et l'acide sont en} \\ \text{quantité suffisante.} \\ \text{Réduction quantitative de } \text{H}^2\text{O}^2, \text{ dans certaines condi-} \\ \text{tions, en présence des acides suivants : acétique,} \\ \text{azotique, chlorhydrique, citrique, formique, lactique,} \\ \text{phosphorique, tartrique et trichloracétique.} \\ \text{Réduction non quantitative de } \text{H}^2\text{O}^2 \text{ (une partie de} \\ \text{celle-ci est catalysée), dans certaines conditions, en} \\ \text{présence d'acide azotique (le seul acide étudié à ce} \\ \text{point de vue).} \end{array} \right\}$	Réduction partielle de PbO^2 et catalyse de H^2O^2 .	
		La réduction est plus avancée qu'en milieu neutre et d'autant plus que la masse du sel est plus grande.	

En milieu acide. { En présence d'acide lactique, PbO^2 est réduit simultanément par H^2O^2 et l'acide.
En présence d'acide citrique, une fraction importante de H^2O^2 est catalysée par le PbO^2 ; celui-ci est réduit simultanément par H^2O^2 et l'acide.

VII. Protoxyde de plomb et eau oxygénée

La bibliographie de cette question est pauvre en renseignements.

D'après Schœnbein (32), le protoxyde de plomb est transformé en bioxyde par l'eau oxygénée; si celle-ci est en excès, le bioxyde est réduit en même temps que l'eau oxygénée.

D'après Schöne (31), le protoxyde de plomb est transformé en bioxyde, lequel détruit l'eau oxygénée par catalyse.

Quelques ouvrages, dans les passages qui traitent des propriétés oxydantes de l'eau oxygénée, se bornent à dire que cette substance transforme le protoxyde de plomb en bioxyde.

Nous verrons bientôt que ces définitions sont inexactes ou incomplètes.

A. Préparation du protoxyde de plomb pur.

La préparation de ce corps est des plus faciles. L'industrie le livre préparé par voie sèche et on l'obtient aisément en partant de ses solutions alcalines. Dans les deux cas, le produit est le plus souvent cristallin ou cristallisé, état physique peu convenable; il est préférable d'opérer sur un oxyde à grains très fins, c'est-à-dire présentant une grande surface.

Nous avons préparé un oxyde très pulvérulent en suivant le procédé que nous avons indiqué autrefois (15) : on chauffe, vers 150° , une bouillie composée de poids égaux de lessive de soude à 50 % et de nitrate de plomb. On obtient un oxyde de couleur jaune ou rouge qu'on lave rapidement à l'eau bouillie et qu'on dessèche.

La composition de l'oxyde ainsi obtenu a été déterminée par voie pondérale : transformation en sulfate.

PbO pesé = 1 gr. ; PbSO⁴ obtenu = 1 gr. 3480.

Calculé pour 1 gr. de PbO : PbSO⁴ = 1 gr. 358.

D'où titre trouvé = 99.25 0/0.

B. Essais qualitatifs.

Lorsqu'on verse de l'eau oxygénée (10-12 vol.) sur le protoxyde de plomb, il se produit une effervescence assez vive, moindre cependant qu'avec le bioxyde. L'activité du dégagement gazeux croît rapidement jusqu'à un maximum et diminue ensuite. La destruction totale de l'eau oxygénée demande plusieurs jours.

La couleur du protoxyde se modifie dans le cours de la réaction ; elle passe graduellement au jaune plus ou moins brun et se maintient telle tant que le dégagement gazeux est abondant. La teinte régresse ensuite et devient sensiblement celle du protoxyde primitif quand toute l'eau oxygénée est détruite.

La chaleur diminue de beaucoup la durée de la réaction.

La recherche du bioxyde de plomb a été faite en partant de 0 gr. 50 de protoxyde et 10 cc. d'eau oxygénée. Après huit jours, il ne reste plus d'eau oxygénée ; on acidifie légèrement par l'acide acétique, on centrifuge le liquide et on lave plusieurs fois le culot ; celui-ci donne avec le réactif iodure-amidon-acétique une coloration bleue. Le bioxyde de plomb se retrouve donc parmi les produits de la réaction.

Dans une seconde expérience, faite à la température de l'ébullition, nous avons également caractérisé le bioxyde de plomb à la fin de la réaction.

C. Essais quantitatifs.

Nous avons fait deux séries d'essais en faisant varier les quantités d'eau oxygénée ou d'oxyde de plomb. L'eau oxygénée renfermait 1 mol. gr. 01 de ce corps par litre.

1^o Variable : H²O². PbO = 0 gr. 50 ; volume constant = 250 cc.

H ² O ² (cc.)	10	30	60	100	150	250
PbO ² résiduel (gr.)	0.0051	0.0070	0.0095	0.0120	0.0134	0.0164

Il se forme, dans cette action, des traces de bioxyde de plomb.

Dans le dernier essai, où 250 cc. d'eau oxygénée ont donné 0 gr. 0164 de bioxyde, le protoxyde de plomb a été oxydé dans la proportion de 3,04 % et la proportion d'eau oxygénée décomposée catalytiquement a été énorme : 99,97 %. Cette réaction est très comparable à celle du plomb sur l'eau oxygénée neutre, quoique la quantité de bioxyde formée, dans ce cas, soit encore plus faible.

Si la quantité de bioxyde formée augmente avec celle de l'eau oxygénée, elle ne lui est cependant pas proportionnelle; elle semble tendre vers une limite quand la quantité d'eau oxygénée augmente indéfiniment.

Nous pouvons conclure que dans l'action de l'eau oxygénée sur le protoxyde de plomb, il se forme du bioxyde de plomb lequel détruit l'eau oxygénée par catalyse; la quantité de bioxyde résiduel est très faible et semble tendre vers une limite quand la quantité d'eau oxygénée augmente indéfiniment.

2^e Variable : PbO. $H^2O^2 = 50$ cc. ; volume constant = 50 cc.

PbO (gr.)	0.25	0.50	1	2	3
PbO ² résiduel (gr.)	0.0048	0.0080	0.0120	0.0180	0.0250

La quantité de bioxyde de plomb résiduel augmente avec celle du protoxyde mise en expérience, mais sans lui être proportionnelle.

D. Interprétation de la réaction.

Il est manifeste que le protoxyde de plomb ne provoque pas directement la catalyse de l'eau oxygénée; celle-ci n'est détruite avec dégagement d'oxygène que par le bioxyde formé primitivement. Ce qui montre bien que les choses se passent ainsi, c'est que, tandis qu'avec le bioxyde, la catalyse est violente dès le début et décroît ensuite, avec le protoxyde, elle croît en intensité jusqu'au moment où la coloration jaune brun de l'oxyde est la plus intense; à partir de ce moment, la vitesse de décomposition

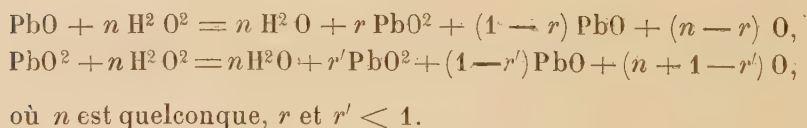
de l'eau oxygénée diminue pendant que l'oxyde revient peu à peu à sa teinte primitive.

Nous venons de dire que la vitesse de décomposition de l'eau oxygénée passe par un maximum; jusqu'à ce que ce maximum soit atteint, la quantité de bioxyde augmente. Cette première phase de l'action est, indépendamment de son caractère catalytique, une réaction d'oxydation.

Il est probable que le maximum n'est pas, sur la courbe représentative du phénomène, réduit à un point mathématique; il peut fort bien être représenté par une parallèle à l'axe des x . S'il en est ainsi, la réaction présenterait une seconde phase strictement catalytique durant laquelle les quantités de bioxyde formé et détruit seraient égales.

Enfin, dans une dernière phase de la réaction, le bioxyde de plomb est ramené en grande partie à l'état de protoxyde. C'est une phase à caractère de réaction de réduction réciproque.

Si nous rapprochons l'action du protoxyde de plomb sur l'eau oxygénée de celle du bioxyde de plomb sur le même corps, nous sommes tout naturellement conduit à faire une remarque intéressante. En ne considérant que l'état initial et l'état final de ces réactions, nous pouvons représenter celles-ci par les équations suivantes :



Quand n croît indéfiniment, l'expérience nous a montré que r' diminue et que r augmente. On peut prévoir, pour n assez grand, la relation $r = r'$. Pour cette valeur de n , les produits de la réaction seraient les mêmes, à un atome d'oxygène près, que l'on parte du protoxyde de plomb ou du bioxyde.

E. Protoxyde de plomb et eau oxygénée en milieu alcalin.

La réaction de l'eau oxygénée sur le protoxyde de plomb en

présence de soude sera étudiée avec celle de l'eau oxygénée sur l'hydroxyde de plomb.

En présence de carbonate de sodium ou d'ammoniaque, la réaction est analogue à celle faite en milieu neutre. Nous nous sommes limité aux essais qualitatifs suivants :

I. $\text{PbO} = 0 \text{ gr. } 30 + \text{H}^2\text{O}^2 = 50 \text{ cc.} + \text{NH}^3 = 25 \text{ cc.}$

II. $\text{PbO} = 0 \text{ gr. } 30 + \text{H}^2\text{O}^2 = 50 \text{ cc.} + \text{CO}^3\text{Na}^2 \text{ crist. (sol. } 1/3) = 15 \text{ cc.}$

La réaction achevée, nous avons pu caractériser le bioxyde de plomb dans les deux cas.

VIII. Hydrate d'oxyde de plomb et eau oxygénée en milieu neutre.

Les auteurs qui ont étudié l'action de l'eau oxygénée sur l'oxyde de plomb, ne spécifient pas s'ils ont employé l'oxyde ou son hydrate; c'est vraisemblablement le premier de ces corps qu'ils ont utilisé. Nous n'avons pas trouvé, dans la littérature chimique, la relation d'expériences spéciales à l'hydrate.

A. Préparation de l'hydrate d'oxyde de plomb.

L'hydroxyde de plomb est délicat à préparer. Dans les conditions habituelles, lorsqu'on ajoute un alcali fixe ou volatil à la solution d'un sel de plomb, acétate ou nitrate, il se précipite non de l'hydrate pur mais un mélange de ce corps et de sels basiques de plomb.

Hertz (33) a préparé l'hydrate pur en partant de l'ammoniaque et de l'acétate de plomb.

A. Guillaumin (34) a reconnu que l'addition d'ammoniaque en grand excès, à une solution d'azotate de plomb, ne donne pas un précipité d'hydrate comme on le croit généralement, mais bien un azotate basique. Suivant cet auteur, le sel qu'il convient d'employer est l'acétate et l'alcali, la potasse et la soude; celui-ci sera exempt de chlorures, car l'hydrate retiendrait ces sels que les lavages ultérieurs ne pourraient éliminer. Guillaumin ne précise pas son mode opératoire : l'eau distillée employée pour

la dissolution et les lavages a été bien bouillie et le précipité obtenu en ajoutant la soude à l'acétate de plomb a été lavé rapidement pour éviter l'action de l'acide carbonique; le précipité a été ensuite desséché sur une plaque poreuse et mis dans un flacon bien bouché dès qu'il a été pulvérulent.

A l'aide de ces indications, nous avons préparé l'hydrate de plomb de la manière suivante : Une solution de 75 gr. d'acétate de plomb pur dans 300 gr. d'eau est versée par petites portions à la fois et en agitant chaque fois, dans une solution renfermant 18 gr. de soude non carbonatée pour 300 gr. d'eau; la théorie indique 16 gr. d'alcali; l'excès de 2 gr. a été ajouté pour réduire la quantité de sel basique formé. La précipitation est opérée dans un ballon d'un litre. Le précipité est lavé à l'eau froide, trois fois, puis à l'eau bouillante; il faut éviter l'emploi de celle-ci et surtout de faire bouillir avant que la soude soit en grande partie éliminée, afin d'éviter la déshydratation partielle de l'hydrate.

Les eaux de décantation, même après cinq ou six lavages, ont encore une réaction fortement alcaline et renferment des sels basiques décelables par l'eau oxygénée. Nous avons détruit complètement ceux-ci par trois lavages à l'eau ammoniacale bouillante (10 cc. de NH^3 pour 800 cc. d'eau). Après quatre ou cinq lavages à l'eau bouillante, les eaux de décantation ont une réaction neutre, elles ne donnent aucune coloration avec l'eau oxygénée et pas de précipité avec l'acide sulfurique. La recherche de l'acide acétique, dans le précipité, est négative. L'hydrate recueilli sur un filtre est desséché dans un dessiccateur à acide phosphorique.

L'analyse montre que le produit obtenu n'est pas l'hydrate normal $\text{Pb}(\text{OH})^2$, mais celui, $3\text{PbO}, \text{H}^2\text{O}$, décrit par Ditte.

Dosage de l'eau (par calcination). Trouvé : 2.70 0/0.

Théorie pour $3\text{PbO}, \text{H}^2\text{O}$: 2.62 0/0.

Dosage du plomb (par transformation en sulfate) :

1 gr. d'hydrate a donné : 1 gr. 3101 de sulfate.

Théorie pour 1 gr. de $3\text{PbO}, \text{H}^2\text{O}$: 1 gr. 3231. Différence : 0.91 0/0

B. Essais qualitatifs.

La décomposition de l'eau oxygénée par l'hydrate d'oxyde de plomb se poursuit comme celle par l'oxyde; le processus de formation et de réduction du bioxyde est plus facile à saisir à cause de la couleur blanche de l'hydrate. Tout ce que nous avons dit à ce sujet sur l'oxyde de plomb, s'applique à son hydrate.

C. Essais quantitatifs.

Une première série d'essais va nous montrer l'influence de doses croissantes d'eau oxygénée.

Hydrate = 0 gr. 50 ; H^2O^2 (0. mol. gr. 98 p. lit.)

H^2O^2 (cc.)	1	5	20	50	100	250
PbO^2 résiduel (gr.)	0.0024	0.0045	0.0075	0.0105	0.0149	0.0209

De ces expériences, nous concluons que la quantité de bioxyde de plomb résiduel augmente avec celle de l'eau oxygénée ajoutée, mais sans lui être proportionnelle.

Dans une seconde série d'essais, nous avons fait varier la quantité d'hydrate d'oxyde de plomb.

H^2O^2 (0. mol. gr. 98 p. lit.) = 50 cc.

Hydrate (gr.)	0.50	1	2	3	5
PbO^2 résiduel (gr.)	0.0095	0.0134	0.0209	0.0314	0.0433

La quantité de bioxyde de plomb résiduel augmente avec celle de l'hydrate d'oxyde de plomb mise en expérience, mais ne lui est pas proportionnelle.

Remarquons, toutes choses égales d'ailleurs, que les quantités de bioxyde résiduel sont plus grandes avec l'hydrate qu'avec l'oxyde.

L'interprétation de la réaction est la même que celle relative à l'action de l'oxyde de plomb sur l'eau oxygénée; il est inutile de l'exposer à nouveau.

IX. Solutions alcalines d'oxyde de plomb et eau oxygénée.

Lorsqu'on ajoute de l'eau oxygénée à une solution alcaline d'oxyde de plomb, il se forme un précipité brun et, immédiatement après, il se dégage de l'oxygène.

Struve (35) semble être le premier chimiste qui ait parlé de cette réaction; il l'a aussitôt utilisée pour la recherche de l'eau oxygénée.

Schöne (31) a repris l'étude de cette réaction : le protoxyde de plomb est transformé en peroxyde par l'eau oxygénée alcaline et le peroxyde détruit l'excès de celle-ci par catalyse.

E. Bailey (36) s'exprime d'une manière analogue sans apporter de fait nouveau : le peroxyde de plomb se produit dans l'action d'un sel de plomb sur l'eau oxygénée alcaline et la totalité de celle-ci est décomposée en eau et oxygène. L'auteur ne dit pas ce que devient le peroxyde de plomb après sa formation.

P. Jannasch et ses élèves (37) ont utilisé une variante de cette réaction (l'ammoniaque remplaçant la soude) pour la séparation quantitative du plomb en présence d'autres métaux.

G. Bredig et Müller von Bernek (1) ont étudié la réaction au point de vue cinétique; ils prennent soin d'insister sur ce fait que la réaction se déroule en deux phases : formation de bioxyde de plomb et catalyse de l'eau oxygénée par le bioxyde. Néanmoins, ils semblent considérer la seconde phase de la réaction comme nécessitant la présence d'un excès d'eau oxygénée par rapport à l'oxyde de plomb.

E. Rupp (38) a dosé le bioxyde de plomb dans le précipité brun jaune formé dans la réaction. Pour des quantités moyennes d'eau oxygénée, il trouve une teneur de 17 à 38 p. 100 de bioxyde; en employant un grand excès d'eau oxygénée, il constate des quantités plus faibles : 5 à 12 p. 100. L'auteur conclut que le bioxyde se forme d'abord en grande quantité et qu'il est ensuite décomposé partiellement par l'eau oxygénée.

En 1912 (5), nous avons fait une première étude quantitative de la réaction. De nombreuses expériences faites depuis cette

date, nous permettent aujourd'hui d'apporter quelques éclaircissements sur cette remarquable réaction.

Cette réaction se fait toujours en deux phases, même si la quantité d'eau oxygénée est très petite. Dans la première qui est instantanée, le protoxyde de plomb est transformé en peroxyde; dans la seconde qui est lente, le peroxyde décompose catalytiquement l'eau oxygénée restante, tandis qu'il revient partiellement à l'état de protoxyde. La destruction totale de l'eau oxygénée nécessite plusieurs jours.

Dès sa formation, la couleur du précipité varie du brun noir au jaune brun, suivant la concentration des réactifs en présence. Si la solution est très alcaline, le précipité de peroxyde peut disparaître dans la seconde phase de la réaction. On peut néanmoins, la réaction achevée, caractériser le bioxyde de plomb; celui-ci est dissous à la faveur de l'alcali. En solution très diluée, il y a coloration jaune ou brune suivie de la précipitation plus ou moins tardive du peroxyde.

Nous avons, en 1912, entrevu la formation d'un oxyde de plomb plus oxygéné que le bioxyde, mais sans chercher à le démontrer. Cette supposition était basée sur la coloration brun noir qu'a souvent le précipité au début de la réaction, coloration qui diffère beaucoup de celle du bioxyde de plomb. Nous verrons ultérieurement qu'il peut se former, dans la première phase de la réaction, un composé plus oxygéné que le bioxyde. Ce composé figure-t-il parmi les produits de la réaction à côté du bioxyde et du protoxyde? Nous n'avons pas essayé de répondre à cette question.

Nous basant sur le fait que la quantité d'oxygène actif contenu dans le précipité résiduel est toujours inférieure à celle qui correspondrait à la transformation intégrale du protoxyde en bioxyde, nous considérerons le protoxyde et le bioxyde de plomb comme seuls existants en fin de réaction. Le dosage de l'oxygène actif, pratiqué soit par la méthode à l'acide oxalique soit par le procédé à l'eau oxygénée, sera donc traduit en bioxyde de plomb.

De nouvelles expériences nous ont montré que les résultats de dosage du bioxyde de plomb publiés dans notre premier mémoire

sont trop faibles de 2 à 5 % environ. Ces différences tiennent à ce que nous n'avions pu éviter l'attaque partielle du bioxyde par l'acide azotique dans le cours du dosage par la méthode de Lux. Il est du reste assez difficile d'obtenir des résultats absolument concordants dans des conditions en apparence identiques. En effet, le mélange de l'eau oxygénée et de la solution plombique ne peut être instantané; il en résulte que la seconde phase de la réaction est déjà commencée dans certaines parties du liquide avant que le mélange soit homogène. La différence qui en découle est surtout importante quand l'eau oxygénée est en grand excès sur la solution d'oxyde de plomb.

La solution type d'oxyde de plomb qui nous a servi dans nos essais, renfermait par litre 0 mol. gr. 20 d'oxyde et 4 mol. gr. 60 de soude caustique. Une solution plus riche en oxyde de plomb n'est pas stable; elle laisse déposer plus ou moins rapidement du protoxyde anhydre vert ou rouge. Ces oxydes peuvent même se précipiter quand on prépare la solution type. Pour éviter cet inconvénient, nous nous sommes arrêté au procédé suivant : on dissout dans 400 cc. d'eau, d'une part 66 gr. 2 de nitrate de plomb pur et d'autre part, 200 gr. de soude caustique à l'alcool; les solutions froides sont mélangées, la soude étant versée dans le nitrate de plomb. On complète le volume à un litre avec de l'eau.

La quantité de bioxyde de plomb résiduel est influencée par un certain nombre de facteurs : eau oxygénée, température, etc. Nous allons étudier ces diverses influences et nous essaierons de déterminer comment elles s'exercent sur chacune des phases de la réaction.

A. Variable : Température.

Dans notre premier mémoire, nous avons montré que l'influence de la température se manifeste par une notable diminution de la quantité de bioxyde de plomb résiduel et cela au-dessus de 60°. Le bioxyde ne disparaît pas dans la seconde phase de la réaction, contrairement à ce que nous exprimions alors; on en trouve des traces en solution dans la liqueur.

Pour nous faire une idée de l'influence de la température sur chacune des phases de la réaction, nous avons fait de nouvelles expériences. Dans une première série d'essais, les réactifs sont chauffés séparément puis mélangés; dès que le mélange est effectué, on note la température. Dans une autre série d'essais, le mélange est fait à la température ordinaire et chauffé aussitôt.

Solution plombique = 25 cc. ; H^2O^2 (0. mol. gr. 625 p. lit.) = 10 cc. ;
volume constant = 35 cc.

Série I. (Réactifs chauffés et mélangés).	Température	18°	44°	57°	72°	88°	101°
	PbO ² rési- duel (gr.)	0,4121	0,3590	0,3006	0,0605	0,0209	traces
Série II Réactifs mélangés et chauffés).	Température		40°	60°	80°	101°	
	PbO ² résiduel (gr.)		0,3870	0,3640	0,3170	0,2509	

De ces expériences, nous concluons que l'influence de la température se manifeste par une forte diminution de la quantité de bioxyde de plomb résiduel; cette influence s'exerce sur chacune des phases de la réaction.

Aux quelques traces de bioxyde résiduel près, la composition de la solution de protoxyde de plomb est la même avant et après la réaction quand celle-ci est faite à 100°. Nous pouvons traduire ce fait en disant : Sous l'influence de l'élévation de la température, le mécanisme de la réaction tend à devenir uniquement catalytique.

B. Variable : H^2O^2 .

Nous avons fait de nombreuses séries d'essais en employant des quantités variables d'eau oxygénée pour un même volume de solution d'oxyde de plomb; nous nous bornerons à donner les résultats de trois d'entre elles :

Série I. H^2O^2 (0. mol. gr. 925 p. lit.); solution de PbO = 20 cc.
volume constant = 60 cc.

Série II. H^2O^2 (0. mol. gr. 925 p. lit.) ; solution de PbO = 40 cc. ;
volume constant = 60 cc.

H^2O^2 (cc.)	1	2	3	4	5	6	7
résidu- duel (gr.)	Série I	0.0930	0.2232	0.3302	0.3881	0.3939	0.3890
	Série II	0.1202	0.2593	0.4290	0.6006	0.6939	0.7285
							0.7691

H ² O ² (cc.)	8	9	10	11	12	15	20
PbO ² rési- duel (gr.)	(Série I 0.3920	0.3895	0.3871	0.3820	0.3868	0.3755	0.3602
	(Série II 0.7942	0.8060	0.8051	0.7980	0.8003	0.7920	0.7792

Série III. H²O² (1 mol. gr. 875 p. lit.) ; solution de PbO = 30 cc.;
volume constant = 80 cc.

H ² O ² (cc.)	1	2.5	3.5	4.5	7	10
PbO ² rési- duel (gr.)	0.2370	0.5586	0.6093	0.6034	0.6052	0.6001
H ² O ² (cc.)	13	18	25	35	50	
PbO ² rési- duel (gr.)	0.5986	0.5833	0.5586	0.5209	0.4988	

De ces expériences et d'autres, que nous jugeons inutile de publier, se dégagent immédiatement deux notions importantes.: 1°. La quantité de bioxyde de plomb résiduel augmente avec celle de l'eau oxygénée, jusqu'à une certaine limite et diminue ensuite; 2°. La quantité maxima de bioxyde de plomb est proportionnelle au volume de solution d'oxyde de plomb.

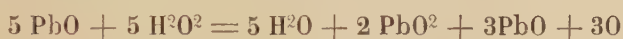
En 1912, la première conclusion était un peu différente; nous disions : Pour des quantités d'eau oxygénée croissantes, les quantités de bioxyde de plomb résiduel augmentent d'abord jusqu'à une certaine limite et demeurent ensuite constantes. Nous avons exposé, au début de ce paragraphe, les causes expérimentales de cette erreur. Ce premier résultat nous semblait du reste fort naturel, la plupart des auteurs s'accordant à dire que le bioxyde de plomb décompose l'eau oxygénée sans subir d'altération; il nous est apparu, au contraire, surprenant quand nous avons reconnu que le bioxyde de plomb est réduit partiellement par l'eau oxygénée plus encore en milieu alcalin qu'en milieu neutre. Nous avons alors fait de nouvelles expériences qui nous ont montré qu'au delà d'une certaine quantité d'eau oxygénée, les quantités de bioxyde de plomb sont non pas constantes, mais décroissantes. Cette décroissance est au demeurant très faible quand l'eau oxygénée est employée en moyen excès.

Nous appellerons « *quantité limite d'eau oxygénée* » la quantité de ce corps au-delà de laquelle la quantité de bioxyde de plomb commence à décroître et, « *quantité maxima de bioxyde de*

plomb », la quantité de bioxyde qui correspond à la quantité limite d'eau oxygénée.

Si nous construisons des courbes en portant en abscisses les quantités d'eau oxygénée et en ordonnées, celles de bioxyde de plomb correspondantes, nous constatons que les maxima de ces courbes ont respectivement, environ, pour abscisses 4,5 (courbe de la série I) et 9 (courbe de la série II) et pour ordonnées, 39,6 et 80,6. A l'aide de ces données, on calcule que le maximum de la courbe correspond sensiblement à des quantités équimoléculaires de protoxyde de plomb et d'eau oxygénée mises en présence.

En ne tenant compte que des états initial et final de la réaction, il est aisé d'établir l'équation de celle-ci quand on met en présence des quantités équimoléculaires d'eau oxygénée et de protoxyde de plomb; cette équation est :



Malgré l'intérêt que présente ce résultat, il ne faut cependant pas trop s'y arrêter. C'est une heureuse coïncidence dans le choix, d'ailleurs arbitraire, de la formule de la solution plombique, qui nous a valu, en 1912, de pouvoir écrire cette équation avec des coefficients simples. L'emploi d'une solution plombique plus riche en soude ou d'une eau oxygénée très diluée nous aurait conduit à des résultats très différents. L'équation ci-dessus ne s'applique qu'à des cas très particuliers où le rapport PbO/NaOH et le volume total du mélange sont exactement définis.

Les courbes représentant les quantités de bioxyde de plomb résiduel en fonction de celles de l'eau oxygénée sont fortement ascendantes jusqu'au maximum et faiblement descendantes à partir de ce point. Elles présentent un point d'inflexion dont l'abscisse est comprise entre le tiers et les deux-cinquièmes de l'abscisse du point maximum. Ce point d'inflexion est nettement mis en évidence si l'on considère les pourcentages d'eau oxygénée dont l'oxygène s'est porté sur le protoxyde de plomb, en fonction des quantités d'eau oxygénée mises en expérience.

Le tableau, ci-dessous, donne les quantités d'eau oxygénée catalysée et celles dont l'oxygène s'est porté sur le protoxyde

de plomb, en fonction des quantités d'eau oxygénée mises en expérience; ces données se rapportent aux essais de la série II. L'eau oxygénée est exprimée en cc. de permanganate quart-normal.

H ² O ² mise en expérience.	H ² O ² dont l'oxygène s'est fixé sur le PbO.	H ² O ² décomposée catalytiquement.	O/O de H ² O ² dont l'O s'est fixé sur PbO
7.40	4.02	3.38	54.4
14.80	8.65	6.15	58.5
22.20	14.32	7.88	64.6
29.60	20.04	9.56	67.8
37.00	23.12	13.88	62.5
44.40	24.29	20.11	54.7
51.80	25.65	26.15	49.6
59.20	26.50	32.70	44.8
66.60	26.89	39.71	40.4
74.00	26.86	47.14	36.3
81.40	26.63	54.77	32.8
88.80	26.69	62.11	30.1
111.00	26.43	84.57	23.8
148.00	25.99	122.01	17.6

Si à l'aide de ces données, nous construisons une courbe représentant les pourcentages de l'eau oxygénée, dont l'oxygène s'est porté sur le protoxyde de plomb, en fonction des quantités d'eau oxygénée mises en expérience, nous constatons que cette courbe présente un maximum au point d'abscisse 28,1 environ. Ce maximum correspond évidemment au point d'inflexion de la courbe représentant les quantités de bioxyde de plomb résiduel en fonction de celles de l'eau oxygénée.

Nous pouvons exprimer ce résultat en disant : Pour des quantités d'eau oxygénée croissantes, la proportion de celle-ci qui intervient dans la formation du bioxyde de plomb résiduel augmente jusqu'à un maximum et diminue ensuite; l'abscisse de ce maximum est plus petite que celle qui correspond à la quantité maxima de bioxyde de plomb.

C. Variable : Solution alcaline d'oxyde de plomb.

Nous devons considérer deux cas suivant que la quantité d'eau oxygénée est inférieure ou supérieure à la quantité limite. On peut prévoir, en effet, que la modalité des variations du bioxyde de plomb résiduel ne sera pas la même dans les deux cas.

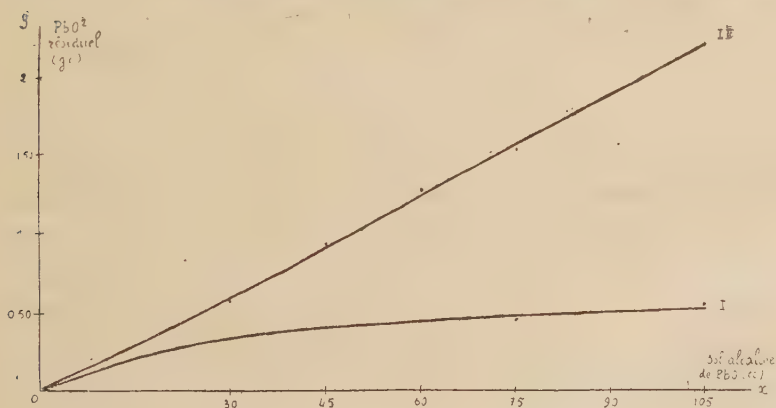
Dans une première série d'essais (I), nous avons fait réagir 4 cc d'eau oxygénée (0 mol. gr. 8125 p. lit.) sur des volumes variables de solution d'oxyde de plomb; cette quantité d'eau oxygénée est inférieure à la quantité limite correspondant au plus petit volume de solution plombique employé. Volume constant = 120 cc.

Dans d'autres expériences (II), le volume d'eau oxygénée a été de 50 cc.; ce volume est supérieur à la quantité limite correspondant au plus grand volume de solution plombique utilisé. Volume constant = 155 cc.

Solution de PbO (cc)	30	45	60	75	90	105
PbO ² rési- { Série I	0.3256	0.3764	0.4301	0.4451	0.5078	0.5616
duel (gr.) { Série II	0.5720	0.9409	1.2903	1.5425	1.9002	2.2015

Nous voyons que la quantité de bioxyde de plomb résiduel augmente avec celle de solution plombique employée.

Les courbes ci-dessous expriment graphiquement ces résultats.



Quand l'eau oxygénée est employée en quantité inférieure à la quantité limite, la courbe est convexe du côté des y positifs, ce que nous traduirons en disant : **Quand l'eau oxygénée est employée en quantité inférieure à la quantité limite, les quantités de bioxyde de plomb résiduel tendent vers une limite finie.**

Quand l'eau oxygénée est employée en quantité supérieure à la quantité limite, la courbe est très légèrement concave du côté des y positifs, ce que nous exprimerons en disant : **Si l'eau oxygénée est employée en quantité supérieure à la quantité limite, les quantités de bioxyde de plomb résiduel augmentent indéfiniment.**

Il s'en suit que pour une quantité donnée d'eau oxygénée, quantité supérieure à la quantité limite correspondant au plus petit volume de solution d'oxyde de plomb, si l'on augmente indéfiniment le volume de solution plombique, la courbe représentative des quantités de bioxyde de plomb résiduel présentera un point d'inflexion ; l'abscisse de ce point représentera le volume de solution plombique pour lequel la quantité d'eau oxygénée employée est la quantité limite. Si l'on construit des courbes analogues en faisant varier la quantité d'eau oxygénée, les points d'inflexion de toutes les courbes seront sur une même ligne droite partant de l'origine des coordonnées. Nous avons vu, en effet, que pour des volumes d'eau oxygénée correspondant à la quantité limite, le poids de bioxyde de plomb est proportionnel à la quantité de solution d'oxyde de plomb mise en expérience.

D. Variable : NaOH.

Nous avons, en 1912, commencé l'étude de l'influence de la soude. Comme nous l'avons fait remarquer au début de ce paragraphe, la neutralisation d'un liquide sodique, par l'acide azotique, en vue du dosage du bioxyde de plomb, entraîne une erreur en moins ; cette erreur est plus sensible quand l'alcalinité du liquide augmente ; c'est pourquoi les chiffres publiés dans notre premier mémoire sont trop faibles. Pour réduire cette erreur, il faut avoir recours à la précipitation du bioxyde de

plomb par le bicarbonate de sodium, méthode que nous n'avions pas imaginée à cette date.

Nous avons vu précédemment (p. 74) qu'à la notion de quantité limite de bioxyde de plomb, acquise en 1912, il fallait substituer celle de quantité maxima de bioxyde de plomb. Le deuxième tableau publié dans le mémoire, donne les valeurs approchées des pourcentages maxima en fonction du rapport moléculaire NaOH/Pb.

Nous avons fait plusieurs séries d'expériences, lesquelles nous ont conduit à des résultats comparables; nous nous bornerons à citer l'une d'elles.

Solution de PbO (renfermant 0 mol. gr. de PbO et 5 mol. gr. de NaOH par lit.) = 30 cc.; H²O² (0 mol. gr. 675 p. lit.) = 10 cc.; lessive de soude à 20 0/0 de NaOH; volume constant = 250 cc.

NaOH (20 0/0) ajoutée (cc)	0	10	30	60	100	150
NaOH totale (gr.)	6	8	12	18	26	36
Rapport mol. NaOH/PbO	25	33.3	50	75	108.3	150
PbO ² résiduel (gr.)	0.3571	0.2605	0.1670	0.1204	0.0723	0.0536
Rendement % PbO ² résiduel	24.9	18.2	11.6	8.4	5.0	3.7

Nous voyons que le rendement en bioxyde de plomb résiduel diminue rapidement quand la concentration alcaline augmente.

Si l'on construit la courbe des rendements en PbO² en fonction du rapport moléculaire NaOH/PbO, on constate que cette courbe est fortement descendante jusqu'à la valeur 100 du rapport; pour des valeurs supérieures de celui-ci, le rendement décroît beaucoup moins rapidement. Il est probable, d'après ce que nous avons appris sur l'action de l'eau oxygénée sur le bioxyde de plomb en milieu alcalin, que la quantité de bioxyde résiduel n'est jamais nulle, si grande que soit la proportion de soude.

On peut se demander si, pour une même quantité d'oxyde de plomb, la quantité limite d'eau oxygénée conserve la même valeur lorsque la quantité de soude varie. Les essais suivants nous permettent de répondre à cette question :

Solution de PbO (0 mol. gr. 2 de PbO et 5 mol. gr. de soude p. lit.); lessive de soude (à 20 0/0, soit 5 mol. gr. par lit.); H²O² (0. mol. gr. 875 p. lit.);
volume constant = 50 cc.

Série I. Sol. de PbO = 20 cc. + lessive de soude = 10 cc;

Série II. Sol. de PbO = 20 cc. + lessive de soude = 20 cc.

H ² O ² (cc)		1.5	2.5	3.5	4.5	5.5
PbO ² rési- duel (gr.)	Série I	0.0642	0.1204	0.2111	0.2532	0.2690
	Série II	0.0352	0.0928	0.1088	0.1392	0.1808
H ² O ² (cc)		10	12.5	15	20	
PbO ² rési- duel (gr.)	Série I	0.2801	0.2784	0.2780	0.2695	
	Série II	0.2321	0.2432	0.2412	0.2315	

A l'aide de ces données, nous calculons : (dans le tableau suivant, nous faisons figurer les résultats obtenus avec la solution type d'oxyde de plomb sans addition de soude.)

Rapport mol. initial NaOH/Pb	23	37.50	50
Rapport mol. H ² O ² /PbO corresp. au point maximum	1	1.75	2.84
Rendement 0/0 en PbO ² au point maximum	41	29.60	25.52

Ces expériences nous autorisent à conclure que 1°. A toute concentration alcaline de la solution d'oxyde de plomb, correspond une quantité limite d'eau oxygénée et, corrélativement, une quantité maxima de bioxyde de plomb; 2°. Pour des concentrations alcalines croissantes, la quantité limite d'eau oxygénée augmente tandis que la quantité maxima de bioxyde de plomb diminue.

Influence de la soude sur chacune des phases de la réaction.
Pour étudier la part qu'exerce l'influence de la soude sur chacune des phases de la réaction, nous avons fait deux séries d'essais identiques à ceci près : la soude a été ajoutée à la solution d'oxyde de plomb avant l'addition de l'eau oxygénée (série I) ou après l'eau oxygénée (série II); pour se placer dans les mêmes conditions, les volumes ont été maintenus constants, par addition d'eau, après chaque addition de réactifs.

Solution de PbO (0 mol. gr. 2 de PbO et 5 mol. gr. de NaOH p. lit.) = 20 cc.;

lessive de soude à 20 0/0 (soit 5 mol. gr. de NaOH p. lit.);

H²O² (0 mol. gr. 7875 p. lit.) = 5 cc 5; volume constant = 85 cc.

(Les volumes sont exprimés en cc.)

Essai témoin : les liquides sont mélangés dans l'ordre suivant :

Solut. de PbO = 20 cc. + H²O = 30 cc. + H²O² = 5 cc 5' + H²O = 30 cc.

Série I. (NaOH ajoutée avant H ² O ²).					Série II. (NaOH ajoutée après H ² O ²).				
Mélange de NaOH, PbO, H ² O et additions successives de :					Mélange dans l'ordre : de PbO, H ² O, H ² O ² et addition du mélange suivant : NaOH + H ² O.				
NaOH.	PbO.	H ² O.	H ² O ² + H ² O.		PbO.	H ² O.	H ² O ² .		
5	20	25	5.5	30	20	30	5.5	5	25
10	20	20	5.5	30	20	30	5.5	10	20
15	20	15	5.5	30	20	30	5.5	15	15
20	20	10	5.5	30	20	30	5.5	20	10
25	20	5	5.5	30	20	30	5.5	25	5
30	20	0	5.5	30	20	30	5.5	30	0

Les résultats ont été les suivants :

	NaOH ajoutée.	NaOH totale.	Rapp. mol. NaOH/Pb.	PbO ² résiduel.	PbO ² résiduel 0/0.
Témoin.	0	20	25	0.3853	40.3
Série I (NaOH ajoutée avant H ² O ²).	5	25	31.25	0.3017	31.5
	10	30	37.50	0.2449	25.6
	15	35	43.75	0.1912	20.0
	20	40	50.00	0.1732	18.1
	25	45	56.25	0.1523	15.9
	30	50	62.50	0.1386	14.5
Série II (NaOH ajoutée après H ² O ²).	5	25	31.25	0.3524	36.8
	10	30	37.50	0.3316	34.6
	15	35	43.75	0.3077	32.2
	20	40	50.00	0.2904	30.3
	25	45	56.25	0.2718	28.4
	30	50	62.50	0.2562	26.8

Ces résultats nous montrent que l'influence de la soude s'exerce sur chacune des phases de la réaction.

Les données du tableau précédent nous permettent de nous faire une idée de l'importance relative de ces influences partielles pour des concentrations alcalines croissantes. Nous calculons¹ :

1. Notons et insistons sur cette note, que les chiffres suivants et les conclusions qui en découlent se rapportent à la soude ajoutée à la solution alcaline d'oxyde de plomb et non à la soude totale.

Témoin : rapport moléculaire $\text{NaOH}/\text{PbO} = 25$; rendement 0/0 en PbO^2 résiduel = 40.03.

Rapport mol. NaOH/PbO.	31.25	37.50	43.75	50.00	56.25	62.50	
Diminution du rendement 0/0 en PbO ₂ résiduel dans la	1 ^{re} phase.	5.3	9.0	12.2	12.2	12.5	12.3
	2 ^{de} phase.	3.5	5.7	8.1	10.0	11.9	13.5
	réaction totale.	8,8	14,7	20.3	22.2	24.4	25.8

Les courbes relatives à chacune de ces phases se coupent au point d'abscisse 57,5 environ.

De ces expériences, nous pouvons conclure :

1°. Dans la première phase de la réaction, quand le rapport NaOH/PbO augmente, le rendement en bioxyde de plomb résiduel diminue jusqu'à une certaine limite au delà de laquelle il est à peu près constant.

2°. Dans la seconde phase de la réaction, le rendement en bioxyde de plomb résiduel diminue constamment quand le rapport NaOH/PbO augmente.

3°. Pour des valeurs du rapport NaOH/PbO inférieures à 57.5 environ, l'influence de la soude se fait surtout sentir dans la première phase de la réaction ; l'inverse se produit pour des valeurs de ce rapport supérieures à 57.5 environ.

E. Variable : H^2O .

L'influence de l'eau est mise en évidence dans les essais suivants :

Solution type de $\text{PbO} = 5$ cc. ; H^2O^2 (1 mol. gr. 115 par lit.) = 0 cc. 5.

Volume total (cc.).	7	50	100	150	200
PbO^2 résiduel (gr.).	0.0739	0.0632	0.0540	0.0492	0.0440
Volume total (cc.).	250	300	400	500	1000
PbO^2 résiduel (gr.).	0.0408	0.0331	0.0357	0.0331	0.0306

D'où nous concluons que la dilution a pour effet de diminuer la quantité de bioxyde de plomb résiduel ; l'abaissement de la quantité de bioxyde résiduel paraît cesser à partir d'une certaine limite.

Nous avons déterminé l'influence qu'exerce la dilution sur les valeurs de la quantité maxima du bioxyde de plomb et de la

quantité limite de l'eau oxygénée. Quatre séries d'essais ont été faites en employant 30 cc. de solution type de protoxyde de plomb.

	Volume total (cc.).	H ² O ² (mol. gr. p. litre).
Série I.	50	0.95
— II	130	0.85
— III	230	0.7125
— IV	430	0.825

(Dans le tableau ci-dessous, les volumes sont exprimés en cc. et les poids, en grammes).

Série I.		Série II.		Série III.		Série IV.	
H ² O ² .	PbO ² résiduel.	H ² O ² .	PbO ² résiduel.	H ² O ² .	PbO ² résiduel.	H ² O ² .	PbO ² résiduel.
1	0.1074	4	0.3948	5	0.2570	5	0.2300
2	0.2479	5	0.3748	10	0.3707	10	0.3525
3	0.3972	6	0.4011	15	0.4232	15	0.4212
4	0.4928	7	0.4370	20	0.4604	20	0.4380
5	0.5556	8	0.4630	30	0.4912	50	0.4720
6	0.5854	20	0.5616	40	0.4985	80	0.4860
7	0.6064	40	0.5735	50	0.5087	100	0.4862
8	0.6050	70	0.5626	60	0.5180	120	0.4955
9	0.6062	100	0.5539	80	0.5251	140	0.5048
10	0.5947			100	0.5440	160	0.5060
20	0.5842			200	0.5284	180	0.5108
						200	0.5079
						300	0.4603
						400	0.4062

La quantité maxima de bioxyde de plomb résiduel est :
pour un volume total de 50 cc., voisine de 0.6064

—	—	—	130 cc.,	—	0.5735
—	—	—	230 cc.,	—	0.5440
—	—	—	430 cc.,	—	0.5108

D'où nous concluons que la quantité maxima de bioxyde de plomb résiduel diminue sous l'influence de dilutions croissantes.

Nous avons vu précédemment que la quantité maxima de bioxyde de plomb correspond, pour des solutions concentrées, à des quantités équimoléculaires de protoxyde de plomb et d'eau oxygénée mises en présence; pour de telles solutions, le rapport moléculaire H^2O^2/PbO est donc égal à 1. Calculons les valeurs de ce rapport pour les différentes dilutions que nous avons employées. Nous trouvons :

Volume total (en cc.)	50	130	230	430
Rapp. mol. H^2O^2/PbO corresp. à q. max. de PbO^2	1.11	5.67	11.87	24.75

Nous voyons que le rapport moléculaire H^2O^2/PbO , pour la quantité maxima de bioxyde de plomb résiduel, croît très rapidement avec la dilution.

Influence de la dilution sur chacune des phases de la réaction.
Pour étudier la part de l'influence de la dilution sur chacune des phases de la réaction, nous avons fait deux séries d'essais. Dans la première (I), l'eau oxygénée et la solution d'oxyde de plomb sont diluées chacune dans la moitié de la quantité d'eau employée; dans la seconde (II), les réactifs sont successivement mélangés et dilués.

Solution type de $PbO = 10$ cc. ; H^2O^2 (0 mol. gr. 675 p. lit.) = 3 cc.							
Volume total (cc.)	13.5	75	200	350	600	1000	
PbO ² résiduel (gr.)	I. Dilution avant mél.	0.2151	0.1634	0.1314	0.1344	0.1314	0.1344
	II. Dilution après mél.	0.2151	0.2150	0.2121	0.2031	0.2152	0.2091

De ces expériences, nous concluons que l'effet de la dilution se fait seulement sentir dans la première phase de la réaction.

Dans ces essais, les quantités d'oxyde de plomb et d'eau oxygénée sont sensiblement équimoléculaires. Pour savoir si la proposition précédente se vérifie pour des quantités moléculaires d'eau oxygénée inférieures ou supérieures à celles d'oxyde de plomb, nous avons fait deux autres séries d'essais. La dilution a été faite après le mélange des réactifs.

Solution type de $\text{PbO} = 10 \text{ cc.}$; H^2O^2 (0 mol. gr. 7375 p. lit.).

Série I. $\text{H}^2\text{O}^2 = 2 \text{ cc.}$, soit 1 millimol. gr. 475.

Série II. $\text{H}^2\text{O}^2 = 10 \text{ cc.}$, soit 7 millimol. gr. 375.

(Rappelons que 10 cc. de solution de PbO renferment 2 millimol. gr. de PbO).

Volume total (cc.).	20	250	500	1000
PbO^2 rési-	Série I. 0.1822	0.1821	0.1801	0.1850
duel (gr.)				
	Série II. 0.1871	0.1902	0.1900	0.1881

La proposition ci-dessus énoncée se vérifie.

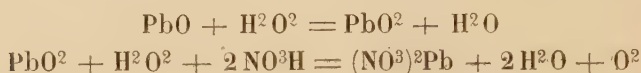
F. Détermination quantitative du bioxyde de plomb formé dans la première phase de la réaction.

Toutes les expériences que nous avons entreprises jusqu'à présent n'ont eu qu'un but : la détermination du bioxyde de plomb résiduel, c'est-à-dire celui qu'on trouve, la réaction achevée.

Nous avons appris antérieurement que le bioxyde de plomb est réduit partiellement par l'eau oxygénée en milieu alcalin. Dans la réaction de l'eau oxygénée sur les solutions alcalines d'oxyde de plomb, le bioxyde de plomb formé dans la première phase de la réaction, bioxyde que nous appellerons pour plus de commodité « *peroxyde de plomb primitif* », doit subir une réduction progressive dans le cours de la seconde phase. Un fait semble montrer que les choses se passent bien ainsi : l'éclaircissement de la teinte du précipité au fur et à mesure que se poursuit la destruction de l'eau oxygénée.

Nous avons déterminé le peroxyde primitif de la manière suivante : On ajoute l'eau oxygénée à la solution d'oxyde de plomb ; après des temps variables, comptés à partir de l'instant où le mélange est fait, on verse de l'acide azotique. Le peroxyde et l'eau oxygénée sont réduits ; si celle-ci est en quantité insuffisante, on en ajoute une quantité suffisante et connue. Après destruction totale du peroxyde, on dose l'excès d'eau oxygénée, ce qui permet de connaître la quantité de ce corps qui a été décomposée. L'eau oxygénée a été détruite de trois façons différentes : une partie a donné avec le protoxyde de plomb, du peroxyde ; une autre partie a été catalysée par le peroxyde avant l'intervention de l'acide azotique ; enfin, la troisième a réagi

sur le peroxyde en présence de l'acide azotique. Par extrapolation, on calcule la quantité d'eau oxygénée décomposée au temps zéro; cette quantité correspond à la formation du peroxyde primitif et à la destruction de celui-ci en présence d'acide azotique.



2 molécules d'eau oxygénée correspondent à 1 molécule de peroxyde primitif.

Nous avons fait quinze séries d'expériences portant sur le même volume de solution d'oxyde de plomb. La quantité d'eau oxygénée, variable d'une série à l'autre, était fixe pour une série donnée. Le tableau ci-dessous (voir page suivante) donne les quantités d'eau oxygénée décomposée (suivant les équations ci-dessus) en fonction du temps. L'eau oxygénée est évaluée en cc. de permanganate quart-normal.

Considérons la suite des quantités d'eau oxygénée décomposée au temps zéro, en fonction des volumes de celle ajoutée. Nous voyons que la quantité d'eau oxygénée qui est décomposée au temps zéro croît très rapidement avec celle qui est mise en réaction; elle croît jusqu'à une certaine limite au delà de laquelle elle semble demeurer constante.

La moyenne des nombres obtenus à partir de la limite, pour $t = 0$, est 63,35 soit 7,92 millimol. gr. d'eau oxygénée; or la quantité (10cc.) de solution plombique mise en expérience, renferme 2 millimol. gr. de PbO, d'où :

$$\text{Rapport moléculaire } \text{H}^2\text{O}^2 \text{ décomposée/PbO} = 3,96$$

Ce rapport serait égal à 2, si le protoxyde de plomb avait été transformé intégralement en bioxyde dans la première phase de la réaction. D'où nous tirons : La somme des quantités d'eau oxygénée décomposée au temps zéro (H^2O^2 ayant transformé le protoxyde de plomb en peroxyde + H^2O^2 ayant réduit ce peroxyde en présence d'acide azotique) est, à partir de la

Solution de $\text{PbO} = 10 \text{ cc.}$; $\text{H}_2\text{O}^2 = 0 \text{ mol. gr. 4 p. lit.}$; 1 cc. corr. à 3 cc. 2 de $\text{MnO}^4\text{K N/4}$; $\text{NO}^3\text{H} = 5 \text{ cc.}$; volume constant = 110 cc.

Temps en secondes (=t)	H ₂ O ₂ mise en expérience	en cc. évaluée en cc. de MnO ⁴ K N/4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	25	40	60	100
			3.2	6.4	9.6	12.8	16	19.2	22.4	25.6	28.8	32	48	80	128	192	320
0	H ₂ O ² (évaluée en cc. de MnO ⁴ K N/4)		1.8	4.9	8.2	11.2	14.2	15.5	20.0	22.5	23.4	27.8	42.1	63.6	62.9	62.4	64.5
5			2.1	5.0	8.3	11.4	14.5	16.5	20.5	23.4	25.4	29.4	43.4	67.1	68.1	78.1	94.9
10			2.25	5.15	8.45	11.7	14.7	17.4	21.2	24.5	27.5	31.1	44.4	70.0	72.1	88.1	117.2
15			4.0	5.25	8.6	11.8	15.0	18.0	21.5	24.8	28.1	31.8	45.4	71.9	77.8	99.6	137.8
20			2.5	5.4	8.7	11.9	15.1	18.7	22.1	25.3	28.4	32.5	46.3	72.3	83.6	106.2	157.0
25	décomposée		2.55	5.4	8.8	12.2	15.4	18.5	22.3	25.4	28.9	33.0	46.8	74.1	86.0	108.8	162.1
30	au temps t		2.6	5.5	8.9	12.3	15.5	19.0	22.7	25.7	29.4	33.4	47.1	74.3	88.8	113.4	169.5
60			2.7	5.8	9.0	12.7	16.0	20.0	23.2	26.4	30.3	34.1	48.2	76.2	98.1	130.2	213.3

limite, voisine du double de celle qui correspond à la transformation totale du protoxyde de plomb en bioxyde.

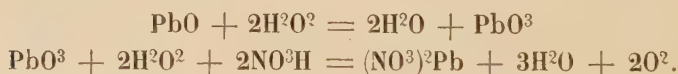
Nous pouvons conclure que pour des quantités d'eau oxygénée suffisamment grandes, la quantité d'oxygène fixée sur le protoxyde de plomb dans la première phase de la réaction, correspond à un oxyde supérieur de plomb, PbO^n , où n est plus grand que 2.

Lors de notre premier travail (5), nous avons entrevu la possibilité d'existence d'un semblable composé, sur la simple considération de la couleur du précipité, lequel, dans certaines conditions, est brun noir.

Antérieurement à nous, Jannasch (39), en se basant sur le même fait, prévoyait la formation d'un oxyde plus oxygéné que le bioxyde.

Il est bon de rappeler que dans un tout autre ordre d'expériences, l'existence d'un oxyde de plomb de degré d'oxydation supérieur à 2 a été démontrée : Tenney (40) et Hollard (41) ont reconnu que l'électrolyse d'une solution d'azotate de plomb conduit à un oxyde de plomb plus oxygéné que le bioxyde.

Quel est l'oxyde qui se forme dans la première phase de la réaction? L'hypothèse de la formation d'un trioxyde, PbO^3 , et de la décomposition de ce corps, en milieu acide, par deux molécules d'eau oxygénée, s'accorderait avec les résultats de nos expériences.



La résultante de ces deux réactions serait :



où 4 molécules d'eau oxygénée correspondent à 1 molécule de protoxyde de plomb. La transformation du protoxyde en trioxyde serait presque totale :

$$3,96/4 = 0 \text{ mol. } 99 \text{ au lieu d'une molécule.}$$

Dans les expériences ci-dessus, on ne peut savoir si, pour des

quantités d'eau oxygénée égales ou inférieures à 10 cc., il se forme encore de l'oxyde supérieur de plomb, car le rapport moléculaire H^2O^2 décomposée : /PbO est, pour ces quantités d'eau oxygénée, inférieur à 2.

A l'aide des données du tableau précédent, on trouve que dans les essais considérés, la limite est atteinte quand 1 molécule d'oxyde de plomb est en présence d'une quantité d'eau oxygénée voisine de 5 molécules.

Il existe donc deux quantités limite d'eau oxygénée; l'une a été mise en évidence par l'étude des variations du bioxyde de plomb résiduel; l'autre vient d'être décelée en étudiant les variations du peroxyde de plomb primitif.

A première vue, ce résultat présente quelque chose de contradictoire. Alors que le peroxyde primitif croît jusqu'à ce que 5 molécules d'eau oxygénée soient en présence de 1 molécule de protoxyde de plomb, le bioxyde résiduel n'augmente que jusqu'au moment où 1 molécule d'eau oxygénée se trouve en présence de 1 molécule de protoxyde de plomb et diminue pour des quantités d'eau oxygénée supérieures à 1 molécule (v. p. 75). Autrement dit, dans l'intervalle de 1 à 5 molécules d'eau oxygénée, le peroxyde primitif augmente tandis que le bioxyde résiduel diminue. Comment concilier ces deux faits? Les données du dernier tableau permettent de trouver l'explication que nous cherchons.

Considérons les quantités d'eau oxygénée décomposée au temps zéro en fonction de celles mises en réaction. Admettons simplement que, comme le bioxyde, l'oxyde supérieur nécessite pour être réduit, en milieu nitrique, la même quantité d'eau oxygénée que celle qui a été nécessaire pour le former. Les quantités d'eau oxygénée réduite dans la première phase de la réaction seront donc égales à la moitié de celles indiquées dans le tableau. Connaissant la quantité d'eau oxygénée disparue dans la première phase, une simple soustraction nous donnera celle qui interviendra dans la seconde. D'après ce que nous a appris l'étude de l'action de l'eau oxygénée sur le bioxyde de plomb, il est évident que la quantité de bioxyde réduit dans la seconde

$\left. \begin{array}{l} \text{H}^2\text{O}^2 \text{ mise} \\ \text{en expérience.} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{en c. c.} \\ \text{évaluée en c. c. de} \\ \text{MnO}^4\text{K N}^4_4. \end{array}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	25	40	60	100
	3.2	6.4	9.6	12.8	16.0	19.2	22.4	25.6	28.8	32.0	48.0	80	128	192	320
H^2O^2 décomposée au temps zéro...	1.8	4.9	8.2	11.2	14.2	15.5	20.0	22.5	23.4	27.8	42.1	63.6	62.9	62.4	64.5
H^2O^2 réduite dans la 1 ^{re} phase....	0.9	2.4	4.1	5.6	7.1	7.7	10.0	11.2	11.7	13.9	21.0	31.8	31.4	31.2	32.2
H^2O^2 libre au début de la 2 ^o phase.	2.3	4.0	5.5	7.2	8.9	11.5	12.4	14.4	17.1	18.1	27.0	48.2	96.6	160.8	287.8
Rapport															
H^2O^2 libre au début de la 2 ^e phase.	2.55	1.66	1.34	1.28	1.25	1.49	1.24	1.28	1.46	1.30	1.29	1.51	3.07	5.15	8.93
H^2O^2 réduite dans la 1 ^{re} phase.															

phase de la réaction sera d'autant plus grande que la quantité d'eau oxygénée demeurée intacte, au début de cette phase, sera relativement plus élevée. Nous aurons une idée nette de l'excès relatif d'eau oxygénée, en calculant le rapport : H^2O^2 libre au début de la seconde phase/ H^2O^2 réduite dans la première phase. Le tableau ci-contre, rassemble les résultats de tous ces calculs.

Nous remarquons de suite trois tranches bien distinctes dans la suite des rapports. Les séparations de ces tranches correspondent aux deux quantités limite d'eau oxygénée déterminées expérimentalement.

Dans la première tranche, le rapport diminue quand la quantité d'eau oxygénée mise en expérience augmente, ce qui aura pour résultat d'augmenter la quantité de bioxyde résiduel. La croissance du peroxyde primitif se retrouve dans les variations du bioxyde résiduel, ce qui est conforme à l'expérience.

Les nombres de la deuxième tranche sont disparates, ce qui, à notre avis, est imputable aux erreurs d'expériences. Remarquons, en effet, que les quantités d'eau oxygénée mises en expérience, relatives à cette tranche,

correspondent à la première partie descendante de la courbe du bioxyde résiduel pour laquelle les quantités de bioxyde résiduel diminuent de très peu. Du reste, la moyenne des rapports est, pour cette tranche, de 1,38, nombre supérieur à 1,25, valeur minima de ce rapport dans la tranche précédente. Nous pensons que le rapport augmente régulièrement dans la seconde tranche.

Enfin, dans la troisième tranche, le rapport augmente très rapidement et devient sensiblement proportionnel à la quantité d'eau oxygénée mise en expérience. L'augmentation du rapport dans les deux dernières tranches se traduira par une diminution de la quantité de bioxyde de plomb résiduel ce qui s'accorde avec l'expérience.

Nous avons vu que l'ordre 3 attribué à l'oxyde supérieur cadrerait bien avec nos résultats. Acceptons cette hypothèse et établissons l'équation de la première phase de la réaction pour une quantité d'eau oxygénée égale à la quantité limite supérieure. N'oublions pas que nous discutons un cas particulier; ce que nous allons écrire ne s'applique qu'à lui.

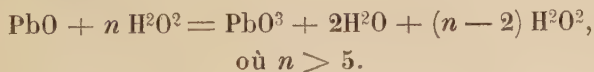
Le trioxyde se forme suivant l'équation :



Comme nous sommes à la limite, nous écrirons :



équation de la première phase de la réaction. Pour des quantités d'eau oxygénée supérieures à la quantité limite, l'équation devient :



G. Mécanisme général de la réaction.

L'action de l'eau oxygénée sur les solutions alcalines d'oxyde de plomb est une réaction catalytique. Le mécanisme intime de cette action est très complexe du fait du nombre des subs-

tances réagissantes. La réaction se déroule en deux phases : dans la première, l'eau oxygénée a deux destinations et sa répartition est réglée d'après la concentration des corps en présence : PbO , H^2O^2 , H^2O , NaOH ; une fraction de l'eau oxygénée réagit sur le protoxyde de plomb pour donner du bioxyde, l'autre est intacte ou fixée partiellement par la soude. A ce moment, les substances suivantes sont en présence : PbO^2 , PbO , H^2O^2 , H^2O , NaOH , NaOOH (?). Tous ces corps jouent un rôle dans la seconde phase de la réaction, phase durant laquelle le bioxyde de plomb décompose catalytiquement l'eau oxygénée suivant le mécanisme qui lui est propre.

A ne considérer que le protoxyde de plomb, la première phase est une réaction d'oxydation et la seconde, une réaction de réduction.

Si l'on fait intervenir une quantité suffisante d'eau oxygénée, il peut se former, dans la première phase de la réaction, un peroxyde de plomb plus riche en oxygène que le bioxyde.

H. Résumé de l'étude de l'action de H^2O^2 sur le protoxyde de plomb.

<i>En milieu neutre.</i>	Catalyse de H^2O^2 et formation d'une faible quantité de PbO^2 ; celle-ci est plus grande avec l'hydrate qu'avec l'oxyde.		
	La quantité de PbO^2 résiduel augmente		avec la masse de H^2O^2. avec la masse de PbO.
<i>En milieu alcalin. (NaOH).</i>	Deux phases dans la réaction : 1° Formation de PbO^2 (ou d'un oxyde plus oxygéné). 2° Catalyse de H^2O^2 et réduction partielle de PbO^2. La quantité de PbO^2 résiduel diminue quand la température ou la masse de NaOH augmentent; l'influence de ces facteurs s'exerce sur chacune des phases de la réaction.		

<i>En</i>	La quantité	diminue	quand la masse d'eau augmente, mais seulement jusqu'à une certaine limite au delà de laquelle la quantité de PbO^2 résiduel semble demeurer constante; l'influence de la dilution ne s'exerce que sur la première phase de la réaction.
<i>milieu</i>	de PbO^2	augmente	avec la masse de PbO . avec la masse de H^2O^2 , jusqu'à un maximum et diminue ensuite.
<i>alcalin.</i> ($NaOH$).	résiduel	augmente avec la masse de PbO . diminue quand les masses d'eau ou de $NaOH$ augmentent.	
	La quantité maxima de PbO^2	la masse de $NaOH$.	
	La quantité limite de H^2O^2	augmente avec la masse d'eau.	
La quantité de peroxyde primitif augmente avec la masse d'eau oxygénée, jusqu'à un maximum au delà duquel elle paraît sensiblement constante.			

X. Oxyde Pb^3O^4 et eau oxygénée.

A notre connaissance, l'action de l'eau oxygénée sur l'oxyde intermédiaire de plomb n'a pas été étudiée.

D'après ce que nous savons de l'action de l'eau oxygénée sur le bioxyde et le protoxyde, l'étude de celle exercée sur l'oxyde Pb^3O^4 doit être d'un grand intérêt; la fin de la réaction sera-t-elle marquée par une réduction ou une oxydation de cet oxyde? C'est ce que nous nous sommes proposé de rechercher.

A. Préparation de Pb^3O^4 pur.

Nous avons préparé l'orthoplombate de plomb pur ($2PbO +$

$\text{PbO}^2 = \text{PbO}^4\text{Pb}^2 = \text{Pb}^3\text{O}^4$), en suivant les indications de A. Guillaumin (34) : « 2 molécules de nitrate de plomb ont été dissoutes dans la plus petite quantité d'eau possible et la solution froide est additionnée de lessive de potasse en quantité suffisante pour dissoudre le précipité formé. Dans la liqueur portée à l'ébullition, on ajoute une molécule de bioxyde de plomb; la couleur du bioxyde devient plus claire. Après trente minutes de digestion, le produit est recueilli, lavé et desséché. »

L'analyse de ce produit nous a donné :

Dosage du plomb total.	89.80 0/0
Calculé pour Pb^3O^4 .	90.65 0/0
Dosage du bioxyde de plomb.	34.43 0/0
Calculé pour Pb^3O^4 .	34.89 0/0

Outre l'orthoplombate ainsi préparé, nous avons utilisé un minium commercial dont la composition a été déterminée :

Dosage du plomb total.	90.15 0/0
Dosage du bioxyde.	29.47 0/0
Protoxyde (par différence).	70.53 0/0
D'où : pour 100 de minium : Orthoplombate	84.46 0/0
Protoxyde	15.54 0/0

B. Essais qualitatifs.

L'orthoplombate et le minium décomposent l'eau oxygénée; l'action est bien moins vive qu'avec le bioxyde et la destruction totale de l'eau oxygénée, activée par vingt à trente agitations journalières, demande de quelques jours à plusieurs semaines.

La teinte des oxydes pâlit légèrement, ce qui montre déjà qu'une réduction partielle a dû se produire.

La chaleur accélère la réaction.

C. Essais quantitatifs.

Nous n'avons étudié que l'influence de deux facteurs : l'eau oxygénée et la température.

1°. *Variable* : H^2O^2 ; $\text{Pb}^3\text{O}^4 = 0$ gr. 50 environ; H^2O^2 (1 mol. gr. 825 p. lit.);
volume constant = 1000 cc.

(Dans le tableau ci-dessous, les poids sont exprimés en grammes et les volumes, en cc.).

H^2O^2 .	Pb^3O^4 .	PbO^2 contenu dans Pb^3O^4 .	PbO^2 résiduel.	PbO^2 réduit.	PbO^2 réduit %.
5	0.5000	0.1744	0.1006	0.0738	42.31
10	0.4985	0.1739	0.0782	0.0957	55.02
20	0.5000	0.1744	0.0631	0.1113	63.81
40	0.4989	0.1741	0.0811	0.0930	53.41
70	0.4992	0.1742	0.1009	0.0733	42.09
110	0.5012	0.1749	0.1050	0.0699	40.01
160	0.4987	0.1740	0.1140	0.0600	34.50
220	0.4990	0.1741	0.1200	0.0541	31.09
290	0.5028	0.1754	0.1232	0.0522	29.76
370	0.5000	0.1744	0.1203	0.0541	31.03
460	0.5001	0.1745	0.1112	0.0633	36.27
560	0.5005	0.1746	0.1049	0.0697	39.93
670	0.4990	0.1741	0.0810	0.0931	53.49
800	0.5010	0.1748	0.0580	0.1168	66.81
1000	0.5002	0.1745	0.0469	0.1276	73.14

Nous voyons que l'oxyde Pb^3O^4 est réduit par l'eau oxygénée; pour des quantités croissantes d'eau oxygénée, le taux de réduction de l'orthoplombate augmente rapidement jusqu'à un maximum, diminue jusqu'à un minimum et s'élève ensuite.

Cette réaction présente un caractère nettement catalytique. Nous avons vu que le bioxyde de plomb est réduit et le protoxyde, oxydé par l'eau oxygénée, cette réduction ou cette oxydation n'étant que partielle. L'action de l'oxyde intermédiaire sur l'eau oxygénée procède de ces deux mécanismes, d'où résultent les particularités que nous venons d'observer.

Vers quelle limite tend la réduction de l'orthoplombate quand la quantité d'eau oxygénée augmente indéfiniment? Tout ce que nous avons dit, à ce sujet, sur le bioxyde de plomb, s'applique à l'orthoplombate. Nous pensons que la réduction n'est jamais complète quelle que grande que soit la quantité d'eau oxygénée. Remarquons que dans le dernier essai, où le pourcentage de

réduction est de 73.14, le rapport moléculaire H^2O^2/Pb^3O^4 est de 2500.

Si nous construisons une courbe en portant en abscisses les quantités d'eau oxygénée et en ordonnées, les pourcentages de réduction, on peut faire les remarques suivantes :

1° Au maximum de la courbe, le rapport moléculaire H^2O^2/Pb^3O^4 est voisin de 45.

2° Au minimum de la courbe, ce rapport est de 775 environ.

3° La quantité d'eau oxygénée qui correspond au maximum de la courbe est voisine de 18 cc. (rap. mol. = 45). Cette quantité d'eau oxygénée a réduit autant de bioxyde que 800 cc. (rap. mol. = 2000).

4° Une réduction de 30 % environ de bioxyde a été réalisée soit par 30 cc. d'eau oxygénée (rap. mol. = 75), soit par 310 cc. (rap. mol. = 775), quantité d'eau oxygénée qui correspond au minimum de la courbe.

2° *Variable : Température.* Les essais ont porté sur l'orthoplombate et le minium. Les opérations ont été conduites comme pour le bioxyde de plomb (v. p. 39).

H^2O^2 (0 mol. gr. 8125 p. lit.) = 50 cc.; oxyde = 0 gr. 50 environ.

(Les poids ci-dessous sont exprimés en grammes.)

	Tempé- rature.	Pb^3O^4	PbO^2 contenu dans Pb^3O^4 .	PbO^2 résiduel.	PbO^2 réduit.	PbO^2 réduit %.
Orthoplombate pur.	14°	0.5060	0.1765	0.1524	0.0241	13.66
	65°	0.5005	0.1746	0.1482	0.0264	15.15
	95°	0.5000	0.1744	0.1491	0.0253	14.50
Minium commercial.	12°	0.5000	0.1473	0.1214	0.0159	10.70
	60°	0.4971	0.1465	0.1284	0.0181	12.35
	97°	0.5021	0.1480	0.1305	0.0175	11.82

De ces essais, nous concluons que la température n'exerce pas d'influence sensible sur la réduction de l'oxyde Pb^3O^4 par l'eau oxygénée.

Il semble cependant, qu'il existe un maximum de réduction vers 60°, mais les différences sont trop faibles pour nous y arrêter; rappelons que nous avons déjà fait une constatation analogue dans l'étude de l'action du bioxyde de plomb sur l'eau oxygénée.

3° Pb^3O^4 et H^2O^2 en présence de soude. Oxyde = 0 gr.30 environ; H^2O^2 (0 mol. gr. 95 p. lit.) = 30 cc.; volume constant = 60 cc. Après trois jours de contact, temps durant lequel la majeure partie de l'eau oxygénée est décomposée, les quantités de soude ont été égalisées dans tous les liquides et le volume a été ramené à une valeur constante par addition d'eau.

	NaOH 1/3 (cc.).	Oxyde (gr.).	PbO ² (gr.) contenu dans Pb ³ O ⁴ .	PbO ² résiduel (gr.).	PbO ² réduit (gr.).	PbO ² réduit %.
Orthoplombate pur.	0	0.2970	0.1036	0.0840	0.0196	18.91
	10	0.2981	0.1040	0.0750	0.0290	27.88
	30	0.2982	0.1040	0.0639	0.0401	38.55
Minium commercial.	0	0.2963	0.0873	0.0681	0.0192	21.99
	10	0.3001	0.0884	0.0618	0.0266	30.09
	30	0.2970	0.0875	0.0472	0.0403	46.05

D'où nous concluons que la présence de soude se manifeste par une élévation du taux de réduction de l'oxyde intermédiaire de plomb.

Nous avons constaté un résultat semblable dans l'étude de la réaction du bioxyde de plomb sur l'eau oxygénée.

4° Pb^3O^4 et H^2O^2 en présence de carbonate de sodium. Oxyde = 0 gr.30 environ; H^2O^2 (1 mol. gr. 0125 p. lit.) = 30 cc.; solution à 50 % de carbonate de sodium cristallisé. Dans le tableau ci-dessous, les poids sont exprimés en grammes.

	CO ³ Na ² (cc.).	Oxyde.	PbO ² contenu dans Pb ³ O ⁴ .	PbO ² résiduel.	PbO ² réduit.	PbO ² réduit %.
Orthoplombate pur.	0	0.2968	0.1035	0.0828	0.0208	20.09
	20	0.2955	0.1031	0.0392	0.0639	61.97
	50	0.2964	0.1034	0.0169	0.0865	83.65
Minium commercial.	0	0.3075	0.0906	0.0717	0.0189	20.88
	20	0.2962	0.0873	0.0360	0.0513	58.76
	50	0.2944	0.0868	0.0173	0.0695	80.06

L'influence du carbonate de sodium se traduit par une forte élévation du taux de réduction de l'orthoplombate et du minium.

D. Résumé de l'étude de l'action de l'oxyde intermédiaire de plomb sur l'eau oxygénée.

Décomposition catalytique de l'eau oxygénée et réduction partielle de Pb^3O^4 .

La quantité d'oxyde qui est réduit	augmente	avec la masse d'eau oxygénée jusqu'à un maximum, diminue jusqu'à un minimum et augmente ensuite.
		en présence de soude. en présence de carbonate de sodium.
semble demeurer constante quand on fait varier la température.		

QUATRIÈME PARTIE

SELS DE PLOMB ET EAU OXYGÉNÉE

Nous étudierons successivement l'action de l'eau oxygénée sur les sels neutres de plomb et sur les sels basiques de ce métal.

I. Sels neutres de plomb et eau oxygénée.

L'étude de l'action de l'eau oxygénée sur les sels neutres de plomb, commencée par nous au début de 1914, avait été arrêtée du fait de la guerre. Les premières notions que nous avons acquises sur ce sujet ont fait l'objet d'un mémoire présenté à la Société chimique en septembre 1917 (42).

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature chimique, de travail sur cette question. Une seule réaction y est mentionnée à notre connaissance : celle de l'eau oxygénée sur le sulfure de plomb. Il semble que sa première constatation doive remonter au temps de la découverte de l'eau oxygénée.

Les sels que nous avons utilisés ont été préparés en versant une solution de nitrate de plomb dans le sel de sodium correspondant à l'acide qu'on désire combiner à l'oxyde de plomb. Exception a été faite pour l'acétate et le formiate qui, comme le nitrate, nous ont été fournis purs par le commerce.

Dans le mémoire rappelé ci-dessus, nous avons cité le chromate de plomb comme donnant une réaction violente avec l'eau oxygénée concentrée. Nous avons reconnu depuis, que le sel utilisé, produit commercial, devait cette propriété à la présence d'oxyde de plomb mélangé ou combiné sous forme de sel basi-

que. Le chromate préparé comme nous venons de l'indiquer ne catalyse que très faiblement l'eau oxygénée.

Nous avons eu entre les mains un chlorure de plomb commercial qui décomposait violemment l'eau oxygénée à 100 volumes, tandis que le sel préparé en partant du nitrate de plomb et du chlorure de sodium ne la détruit que très lentement; la grande activité du premier chlorure tenait à la présence d'un peu d'acétate de sodium.

Notre travail a porté sur vingt sels différents tant organiques que minéraux. Nous jetterons un rapide coup d'œil sur la façon dont se comportent ces corps avec l'eau oxygénée; nous examinerons ensuite quelques cas particuliers.

A. Généralités.

L'action catalytique des sels de plomb sur l'eau oxygénée peut être, pour certains d'entre eux : acétate, iodure, etc., facilement mise en évidence en employant de l'eau oxygénée de concentration courante (10-12 volumes): Pour d'autres, la catalyse n'est sensible que si l'on emploie de l'eau oxygénée concentrée.

L'emploi de l'eau oxygénée à 100 volumes, nous a donné les résultats suivants :

1° Réaction violente avec : acétate, formiate et sulfure.

2° Réaction assez violente avec : iodure, lactate, nitrite et valérianate.

3° Réaction faible avec : arséniate, borate, bromure, carbonate et sulfate.

4° Réaction très faible avec : chlorure, citrate, nitrate, oxalate, phosphate, sulfocyanate et tartrate.

Si l'on excepte quelques sels minéraux dont l'anion exerce une action spéciale sur l'eau oxygénée, on peut, d'une manière générale, exprimer ces résultats en disant : sur l'eau oxygénée neutre à 100 volumes, la catalyse est intense avec les sels organiques solubles et faible avec les sels minéraux et les sels organiques insolubles.

Avec les sels des trois premiers groupes, on observe une colo-

ration variable du jaune au brun, ce qui traduit la formation de peroxyde de plomb. Dans tous les cas, cette coloration est fugace; elle disparaît avant que toute l'eau oxygénée soit décomposée. Ce fait nous montre que le véritable catalyseur de l'eau oxygénée est moins le sel lui-même que le peroxyde de plomb qui prend d'abord naissance. On peut supposer que dans le cas des sels du quatrième groupe, où le peroxyde de plomb n'est pas apparent, c'est encore celui-ci qui provoque la catalyse de l'eau oxygénée. Nous pouvons alors formuler la conclusion suivante : la catalyse de l'eau oxygénée par les sels neutres de plomb, semble due dans tous les cas, à du peroxyde de plomb formé par une action préalable de l'eau oxygénée sur le sel plombique.

B. Cas particuliers.

Nous étudierons d'abord l'action de l'eau oxygénée sur l'acétate de plomb; ce sel a été choisi comme type des sels neutres, parce qu'il est facile de se le procurer à l'état de pureté et parce qu'il est un de ceux qui exercent une action violente sur l'eau oxygénée. Nous étudierons ensuite deux sels : le sulfure et l'iodure, dont l'anion participe à la réaction.

1° *Acétate neutre de plomb.* Si l'on verse de l'eau oxygénée à 100 volumes sur l'acétate neutre de plomb, il se produit immédiatement une coloration brune¹ suivie aussitôt de la catalyse de l'eau oxygénée; un peu avant la destruction complète de celle-ci, le mélange devient incolore. Nous nous sommes assuré que la réaction achevée, il ne subsistait pas de bioxyde de plomb. L'acétate de plomb se retrouve donc intact à la fin de la réaction, ce qui fait de celle-ci une action purement catalytique, premier exemple que nous ayons rencontré dans notre étude.

La réaction se fait en deux phases. Dans la première, l'eau oxygénée intervient comme oxydant, dans la seconde, elle agit comme réducteur.

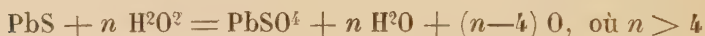
Remarquons que la formation de bioxyde de plomb s'accom-

1. Nous admettrons que le corps qui prend ainsi naissance est le bioxyde de plomb.

pagne nécessairement de la mise en liberté d'une quantité équivalente d'acide acétique. Il s'en suit que la seconde phase de la réaction est analogue à la réaction du bioxyde de plomb sur l'eau oxygénée en milieu acide.

Un excès d'acétate de plomb et la dilution diminuent la quantité de bioxyde de plomb formé dans la première phase de la réaction. Si le sel et l'eau sont en quantité suffisante, le bioxyde peut n'être plus visible.

2°. *Sulfure de plomb.* Tous les ouvrages de chimie, même les plus élémentaires, nous apprennent que l'eau oxygénée transforme le sulfure de plomb en sulfate. Cette réaction est moins simple que semblent nous l'enseigner les livres. Pour transformer intégralement le sulfure en sulfate, il faut employer un très grand excès d'eau oxygénée car la majeure partie de celle-ci est décomposée avec dégagement d'oxygène. La réaction globale doit s'écrire :



Nous n'avons pas pu caractériser le bioxyde de plomb dans le sulfate obtenu. Nous pensons néanmoins qu'il s'en forme des traces lesquelles produisent la catalyse de l'eau oxygénée.

C. Iodure de plomb. Ce sel réagit énergiquement même sur l'eau oxygénée étendue (10 volumes). Il se produit un abondant dégagement d'oxygène et il se forme du bioxyde de plomb et de l'iode.

En employant une quantité d'eau oxygénée dix fois supérieure à celle qui correspondrait à la transformation totale de l'iodure en bioxyde, il reste encore, la destruction de l'eau oxygénée achevée, plus de la moitié de l'iodure non décomposé. La majeure partie de l'eau oxygénée est donc catalysée.

Le mécanisme intime de cette réaction est très complexe. En effet, outre le bioxyde de plomb formé, l'iodure exerce une action catalytique sur l'eau oxygénée; de plus, le bioxyde de plomb peut réagir sur l'iodure avec mise en liberté d'iode.

II. Sels basiques de plomb et eau oxygénée.

L'action de l'eau oxygénée sur l'extrait de Saturne est connue depuis fort longtemps ; nous la trouvons mentionnée dans le premier Dictionnaire de Chimie de Wurtz où il est dit : « Le sous-acétate de plomb fournit du bioxyde de plomb au contact de l'eau oxygénée, cependant un excès d'eau oxygénée décompose ce dernier. »

En 1914 (43), nous avons fait connaître les premiers résultats de nos recherches sur cette question. Nous avons repris cette étude et nous avons été conduit à modifier certaines de nos premières conclusions. Les erreurs commises en 1914 provenaient de sources très diverses : absence d'une méthode sûre de précipitation du bioxyde de plomb, insuffisance de précision du procédé de dosage de ce corps, enfin et surtout, utilisation de produits commerciaux, cependant garantis purs, dont la composition ne répondait pas aux indications de l'étiquette.

On ne trouve pas actuellement dans le commerce de l'eau oxygénée chimiquement pure. Les échantillons les plus purs renferment une quantité d'électrolyte suffisante pour empêcher, dans quelques cas, l'emploi de grandes quantités de ce réactif, ce qui constitue parfois un grave inconvénient.

Ainsi que nous l'avons dit dans le cours de ce travail, il ne faut pas attacher une trop grande importance à la valeur absolue des chiffres fournis par le dosage du bioxyde de plomb. Il n'est pas surprenant de trouver des différences de 5 à 10 p. 100 entre les résultats d'expériences faites dans des conditions apparemment identiques. L'impossibilité de mélanger instantanément les réactifs, suffit à expliquer ces différences. Néanmoins si, dans une même série d'expériences, on fait usage de récipients de même forme pour mélanger les liquides et si l'on a pris soin de mélanger les liquides de la même façon, les différences s'atténuent et on peut s'appuyer sur les résultats obtenus.

Nous avons choisi, pour cette étude, les acétates basiques de plomb. Ces sels ont sur les autres, le double avantage d'être très solubles et de fournir des types de basicité élevée.

A. Préparation de solutions types d'acétates basiques de plomb.

Les acétates basiques de plomb sont très probablement le siège d'équilibres hydrolytiques. Néanmoins, pour plus de commodité, nous dirons qu'une solution renferme un sel de formule $(\text{CH}^3 \text{CO}^2)^2 \text{Pb}, n \text{PbO}$, quand le dosage a donné n molécules d'oxyde de plomb basique pour une molécule d'acétate neutre.

Comme solution type de départ, nous avons utilisé une solution d'acétate tribasique renfermant 0 mol. gr. 10 de ce sel par litre, soit 0 mol. gr. 20 de protoxyde basique.

On ne peut se fier aux produits vendus dans le commerce. Tout dernièrement encore, nous avons eu entre les mains un acétate vendu comme tribasique, par une des premières maisons de Paris, qui répondait à la formule $(\text{CH}^3 \text{CO}^2)^2 \text{Pb}$, 0.59 PbO, 4.78 H²O.

La solution type, définie ci-dessus, a été préparée en faisant bouillir pendant une heure et demie, un mélange de 40 gr. d'acétate de plomb cristallisé, 50 gr. de litharge pulvérisée et un litre d'eau distillée. Après filtration, le plomb a été dosé sous ses deux états : neutre et basique et la solution a été ajustée comme nous l'avons indiqué dans la première partie de notre travail (p. 16).

Les solutions des autres acétates basiques renfermaient également 0 mol. gr. 20 d'oxyde de plomb basique par litre. Nous avons préféré maintenir, dans les solutions des divers acétates, l'équivalence du plomb basique plutôt que d'employer des solutions équimoléculaires; on apporte ainsi plus d'harmonie dans les résultats.

B. Essais qualitatifs.

De l'eau oxygénée concentrée (100 vol.) versée sur un sel basique de plomb produit une réaction violente et d'autant plus

que la basicité du sel est plus élevée. Avec l'eau oxygénée à 10-12 vol., la réaction est encore très énergique. De tous les composés du plomb que nous avons étudiés, les acétates basiques sont ceux qui décomposent le plus rapidement l'eau oxygénée.

Dès que l'eau oxygénée est en contact avec le sel de plomb, il se produit une coloration brune suivie aussitôt d'un dégagement d'oxygène. Au fur et à mesure que se poursuit la destruction de l'eau oxygénée, la couleur du liquide pâlit. Suivant la basicité du sel, sa concentration et la quantité d'eau oxygénée, la couleur finale de la liqueur varie du jaune brun à l'incolore ; dans ce dernier cas, l'addition ménagée d'un acide fait réapparaître aussitôt la coloration jaune ou brune.

Cette réaction comporte donc deux phases : dans la première, il se forme du bioxyde de plomb (ou un oxyde plus oxygéné), dans la seconde, le bioxyde réagit sur l'eau oxygénée suivant un mécanisme de réduction réciproque.

Quelle que soit la quantité d'eau oxygénée ajoutée, il y a toujours une partie de celle-ci qui est décomposée avec dégagement d'oxygène et il reste toujours du bioxyde de plomb quand la réaction est achevée.

L'allure générale de la réaction présente donc de grandes analogies avec celle de l'action de l'eau oxygénée sur les solutions alcalines d'oxyde de plomb ; mais tandis qu'avec ces dernières, le bioxyde est précipité en grande partie, il est dissous et reste tel quand l'eau oxygénée réagit sur les acétates basiques.

La dilution diminue naturellement la vitesse de la réaction tandis que la chaleur l'augmente.

Si l'eau oxygénée ou la solution d'acétate renferment un électrolyte même en petite quantité, le bioxyde est précipité en grande partie aussitôt ou peu après sa formation ; la vitesse de catalyse de l'eau oxygénée est, de ce fait, diminuée.

Avec un acétate très peu basique en solution assez concentrée (par exemple 0 mol. gr. 20 p. litre), il peut y avoir précipitation partielle du bioxyde. L'acétate neutre de plomb agit, dans ce cas, quoique à un degré bien moindre, comme un électrolyte étranger.

Les formiates et les nitrates basiques de plomb donnent des réactions analogues à celle des acétates. Une différence est cependant à signaler : les solutions étendues de ces sels donnent seules du bioxyde de plomb dissous. Avec des solutions relativement peu concentrées, le bioxyde est précipité. Plus encore que dans les acétates, la molécule neutre intervient à la manière d'un électrolyte étranger.

La quantité de bioxyde de plomb résiduel dépend d'un certain nombre de facteurs dont nous allons essayer de dégager l'influence.

Pour la simplification de l'écriture, nous représenterons l'acétate neutre de plomb par le symbole A. et un acétate de basicité = m par la formule A. m PbO.

Les rendements en bioxyde de plomb que nous calculerons dans la suite, seront exprimés en faisant égale à 100 la quantité théorique de bioxyde qui correspond au protoxyde basique de l'acétate.

C. Variable : Electrolyte.

L'électrolyte choisi a été l'azotate de sodium; ce sel a été ajouté sous forme de solution normale (8 gr. 50 p. 100).

Solution type de A. $2\text{PbO} = 20 \text{ cc.}$; H_2O^2 (1 mol. gr. 100 p. lit.) = 30 cc.;
volume constant 100 cc.

NO^3Na N (cc.).	0	0.25	0.5	1	5	10
PbO^2 résiduel (gr.).	0.1525	0.1734	0.1823	0.1943	0.2212	0.2361

De ces expériences, nous concluons que la présence d'un électrolyte augmente dans de fortes proportions la quantité de bioxyde de plomb résiduel.

Le rendement passe de 15.95 p. 100 à 24.69 p. 100 (essai 1 à l'essai 6).

Quoique la précipitation du bioxyde soit pratiquement complète à partir de l'essai 4, nous constatons que la quantité de bioxyde résiduel croît encore au-delà de cet essai; cela tient vraisemblablement à une séparation du bioxyde plus rapide dans les essais 5 et 6.

Comment expliquer l'influence de l'électrolyte? Nous verrons bientôt le rôle que joue la molécule neutre dans la seconde phase de la réaction. La précipitation empêche probablement l'acétate neutre d'exercer son influence en totalité, ce qui se traduit par une réduction moins avancée du bioxyde de plomb formé dans la première phase.

D. Variable : H^2O^2 .

Des expériences faites en 1914, nous avons tiré la conclusion suivante : « Un volume de solution d'acétate basique de plomb étant donné, la quantité de bioxyde de plomb augmente, jusqu'à une certaine limite, avec la quantité d'eau oxygénée ajoutée ; au delà de cette limite, la quantité de bioxyde demeure constante. La limite est atteinte lorsque des quantités équimoléculaires d'eau oxygénée et de protoxyde de plomb basique sont en présence.

Nous avons repris ces expériences et, pour les raisons exposées au début de ce paragraphe, nous sommes parvenus à des conclusions un peu différentes. Voici les résultats de trois séries d'essais : (Les volumes d'eau oxygénée sont exprimés en cc. et les poids de bioxyde, en gr.)

	Sol. de $A. 2PbO$.	Conc. de H^2O^2 (p. lit.).	Volume total.
Série I.	40 cc.	1 mol. gr. 055	110 cc.
— II.	40 cc.	0 — — 9375	150 cc.
— III.	20 cc.	0 — — 800	170 cc.

Série I.			Série II.			Série III.		
H^2O^2	PbO^2	résiduel.	H^2O^2	PbO^2	résiduel.	H^2O^2	PbO^2	résiduel.
2	0.1016		3	0.1464		1	0.0342	
4	0.1643		6	0.1882		2	0.0691	
6	0.1971		9	0.2180		3	0.0878	
8	0.2121		12	0.2360		6	0.1151	
10	0.2201		20	0.2479		10	0.1233	
15	0.2330		35	0.2688		20	0.1352	
25	0.2552		70	0.2808		30	0.1410	
50	0.2693		110	0.2927		60	0.1462	
						100	0.1438	
						150	0.1471	

La précipitation du bioxyde a été partielle dans l'avant-dernier liquide de la série III et presque complète dans le dernier liquide.

Nous pouvons conclure que pour des quantités d'eau oxygénée croissantes, celles du bioxyde résiduel augmentent jusqu'à une certaine limite au delà de laquelle elles semblent demeurer à peu près constantes.

Les courbes représentatives du bioxyde résiduel en fonction des quantités d'eau oxygénée, sont fortement ascendantes jusqu'au point d'abscisse correspondant à des quantités équimoléculaires d'eau oxygénée et de protoxyde de plomb mises en présence.

Nous avons dit que les quantités de bioxyde semblent demeurer constantes au delà de la limite. Les expériences ci-dessus ne nous permettent pas d'être plus affirmatif. En effet, la limite ne paraît réellement atteinte que dans la troisième série où le dernier liquide a laissé précipiter en presque totalité le bioxyde. Or nous avons vu précédemment, que lorsque le bioxyde est précipité, on le retrouve en plus grande quantité à la fin de la réaction. A ne considérer que les essais de la série III, on pourrait supposer qu'au delà de la limite, la quantité de bioxyde diminue mais que cette diminution est compensée par l'effet de l'électrolyte qui est d'augmenter la quantité de bioxyde de plomb. Nous verrons ultérieurement, que la dilution agit en sens inverse des électrolytes; en diluant les réactifs, nous avons réalisé des séries d'essais où la limite a été dépassée sans qu'on constate un déficit en bioxyde de plomb, alors qu'il n'y avait pas de précipitation dans les derniers liquides des séries.

Nous appellerons « *quantité limite d'eau oxygénée* », la quantité de ce corps à partir de laquelle celle du bioxyde de plomb demeure constante et « *quantité maxima de bioxyde de plomb* », la quantité qui correspond à la quantité limite d'eau oxygénée.

Nous avons fait un certain nombre de séries d'essais sur d'autres acétates basiques; les résultats obtenus étant comparables, nous limiterons notre exposé à deux d'entre elles :

Sol. type d'acétate basique = 20 cc. ; H^2O^2 (0 mol. gr. 950 p. lit.);
volume constant = 180 cc.

H^2O^2 cc.		3	5	10	30
PbO^2	{ A. PbO .	0.0597	0.0687	0.0777	0.0934
résiduel (gr.)	{ A. 0,5 PbO .	0.0269	0.0329	0.0418	0.0537

H^2O^2 cc.		60	100	150
PbO^2	{ A. PbO .	0.1254	0.1325	0.1395
résiduel (gr.)	{ A. 0,5 PbO .	0.0746	0.0806	0.0896

Précipitation faible dans le liquide 4, partielle dans le liquide 5 et presque totale dans les liquides 6 et 7.

La limite n'est atteinte dans aucune des séries; cela tient vraisemblablement à ce que dans les derniers liquides, il y a eu précipitation du bioxyde, précipitation d'autant plus forte que la quantité d'eau oxygénée est plus grande. Or nous avons vu (v. C) que la précipitation favorise la formation du bioxyde de plomb. Il eût fallu pouvoir utiliser de l'eau oxygénée exempte d'électrolytes pour s'assurer que l'augmentation continue du bioxyde, dans les derniers essais de chaque série, était due uniquement à la séparation du bioxyde. On peut facilement mettre en évidence l'influence de la précipitation du bioxyde dans ces expériences; si l'on construit les courbes représentant les quantités de bioxyde en fonction de celles d'eau oxygénée, on constate que les courbes se relèvent à partir du point où la séparation du bioxyde de plomb commence.

E. Variable: A.2 PbO.

Voici les résultats de trois séries d'essais où nous avons fait varier le volume de solution d'acétate, celui d'eau oxygénée étant constant; la quantité d'eau oxygénée croît d'une série à l'autre.

Solution type de A. 2 PbO ; H^2O^2 (0 mol. gr. 9375 p. litre).

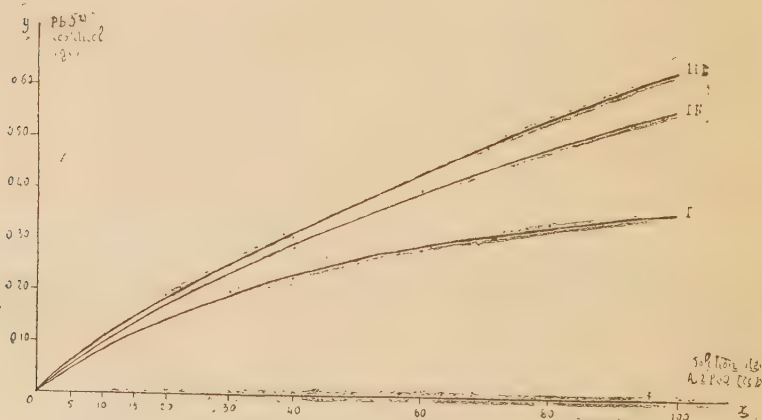
Série	I :	H^2O^2	10 cc. ;	volume constant	110 cc.
—	II :	—	30 cc. ;	—	130 cc.
—	III :	—	60 cc. ;	—	180 cc.

A. 2 PbO (cc.).	Série I.		Série II.		Série III.	
	PbO ₂ résiduel (gr.).	O/O de PbO oxydé.	PbO ₂ résiduel (gr.).	O/O de PbO oxydé.	PbO ₂ résiduel (gr.).	O/O de PbO oxydé.
5	0.0460	19.24	0.0458	19.16	0.0542	22.67
10	0.0871	18.22	0.1001	20.94	0.1015	21.23
15	0.1095	15.27	0.1260	17.57	0.1383	19.28
20	0.1464	15.31	0.1643	17.78	0.1810	18.94
30	0.1941	13.53	0.2282	15.91	0.2419	16.86
40	0.2219	11.60	0.2821	14.75	0.3002	15.70
60	0.2753	9.94	0.3943	13.74	0.4182	14.56
80	0.3335	8.72	0.4797	12.54	0.5210	13.62
100	0.3596	7.52	0.5556	11.62	0.6232	13.03

Précipitation partielle du bioxyde de plomb dans les liquides 1, 2 et 3 de la deuxième série et dans les liquides 1, 2, 3 et 4 de la troisième série.

De ces essais, nous concluons que pour un volume donné d'eau oxygénée, si l'on fait croître la quantité d'acétate basique, la quantité de bioxyde de plomb résiduel augmente en valeur absolue et diminue en valeur relative.

Construisons des courbes en portant en abscisses les volumes d'acétate basique et en ordonnées, les quantités correspondantes de bioxyde de plomb.



Nous constatons que ces courbes sont convexes du côté des y

positifs et que leur convexité diminue quand la quantité d'eau oxygénée mise en réaction augmente. De cette constatation, nous pouvons déduire que pour des quantités suffisamment grandes d'eau oxygénée, les quantités de bioxyde résiduel en fonction de celles d'acétate basique employées, seraient représentées graphiquement par une ligne droite partant de l'origine des coordonnées; autrement dit, pour des quantités assez grandes d'eau oxygénée, les quantités de bioxyde de plomb résiduel seraient exactement proportionnelles aux volumes d'acétate basique mis en réaction.

Cette proposition est la conséquence directe de l'existence d'une quantité limite d'eau oxygénée et de la constance du bioxyde résiduel pour des quantités d'eau oxygénée supérieures à cette quantité limite.

F. Variable : Basicité du sel.

Comme nous l'avons dit précédemment, nous avons préféré maintenir, sous le même volume de solution acéto-plombique, la quantité d'oxyde basique constante, plutôt que d'opérer avec des solutions équimoléculaires des divers sels basiques. Les résultats d'expériences sont ainsi plus facilement comparables entre eux. En procédant ainsi, on peut considérer comme variable ou la basicité du sel ou le nombre de molécules d'acétate neutre de plomb. Dans les essais qui vont suivre, le nombre de molécules salines croîtra donc quand la basicité du sel diminuera. Voici les résultats d'une série d'expériences :

H_2O_2 (1 mol. gr. 1125 p. lit.) = 40 cc.; sol. type d'acétate basique = 40cc.;
volume constant = 140 cc.

Basicité.	2.50	2.25	2.00	1.75	1.50
PbO ² résiduel (gr.).	0.3381	0.3154	0.2873	0.2612	0.2339
Basicité.	1.25	1.00	0.75	0.50	0.25
PbO ² résiduel (gr.).	0.2012	0.1710	0.1434	0.1103	0.0711

Précipitation partielle dans les liquides 6 et 7 et presque totale dans les liquides 8 et 9.

Les essais de la série suivante ont été faits en employant un volume d'eau oxygénée assez faible pour éviter la précipitation du bioxyde de plomb dans les liquides de basicité faible.

H^2O^2 (1 mol. gr. 0875 p. lit. = 20 cc.; solution type d'acétate basique = 40 cc.; volume constant = 100 cc.

Basicité du sel.	2.50	2.25	2.00	1.75	1.50
PbO^2 résiduel (gr.).	0.2890	0.2650	0.2420	0.2201	0.1924
Basicité du sel.	1.25	1.00	0.75	0.50	0.25
PbO^2 résiduel (gr.).	0.1673	0.1380	0.1016	0.0689	0.0358

La courbe représentative de ces résultats est très faiblement convexe du côté des y positifs.

De ces expériences et du fait que l'acétate neutre de plomb ne donne pas de bioxyde résiduel en agissant sur l'eau oxygénée, nous déduisons que les quantités de bioxyde de plomb résiduel diminuent et tendent vers zéro quand la basicité décroît.

Influence de la molécule neutre de l'acétate basique sur chacune des phases de la réaction. La conclusion que nous venons d'énoncer, peut revêtir une autre forme; nous pouvons dire : Les quantités d'eau oxygénée et d'oxyde de plomb basique étant constantes, la quantité de bioxyde de plomb résiduel diminue quand celle de l'acétate neutre augmente. Nous avons recherché la part qu'exerce la molécule neutre du sel basique sur chacune des phases de la réaction. Pour cela, nous avons fait deux séries d'essais : dans la première, l'eau oxygénée a été versée dans une solution d'acétate de basicité déterminée; dans la seconde, l'eau oxygénée a été versée dans la solution type d'acétate tribasique et aussitôt après, on a ajouté une quantité suffisante d'acétate neutre pour atteindre la basicité désirée. Dans l'un et l'autre cas, les liquides ont été dilués suffisamment pour diminuer la vitesse de la seconde phase de la réaction.

Solution type d'acétate basique = 30 cc.; H^2O^2 (1 mol. gr. 1125 p. lit.) = 20 cc.; volume constant = 450 cc.

Basicité du sel.		1.5	1.0	0.50
PbO^2 rési- { Acétate n. ajouté avant H^2O^2 .		0.1884	0.1395	0.0777
duel (gr.). { — après H^2O^2 .		0.1982	0.1623	0.1075

Dans les mêmes conditions, avec 30 cc. de solution type d'acétate tribasique, on a obtenu 0 gr. 2352 de PbO^2 résiduel.

De ces résultats, nous tirons¹ :

Basicité du sel.	1.5	1.0	0.5
Diminution de la quantité de PbO^2 résiduel, due à l'influence de l'acét. neutre, dans la . . .	$\left\{ \begin{array}{l} 1^{\text{re}} \text{ phase.} \\ 2^{\text{e}} \text{ phase.} \end{array} \right.$	0.0980	0.0228
		0.0370	0.0729
			0.1277

Notons que malgré que le sel neutre ait été ajouté aussi rapidement que possible au mélange sel tribasique + eau oxygénée, il y a eu un peu de bioxyde de plomb réduit dans l'intervalle des additions successives d'eau oxygénée et d'acétate neutre. Il en résulte que la diminution du bioxyde résiduel calculée pour la première phase est trop élevée. On peut même se demander si cette diminution n'est pas nulle et, partant, si l'influence du sel neutre ne s'exerce pas exclusivement sur la seconde phase. Nous pensons, sans pouvoir l'affirmer, que la molécule neutre intervient dans la première phase; en effet, s'il en était autrement, la diminution calculée pour la première phase ne serait due qu'au retard apporté dans l'addition du sel neutre et alors elle devrait être constante quelle que soit la quantité d'acétate neutre ajoutée. Or nous constatons que la diminution de la quantité de bioxyde résiduel croît, dans la première phase, avec la basicité.

Nous pensons pouvoir conclure que l'influence de la molécule neutre de l'acétate basique s'exerce principalement sur la seconde phase de la réaction.

Cette conclusion est confirmée par le fait que la réduction du bioxyde de plomb par l'eau oxygénée, est plus avancée en présence d'acétate neutre de plomb qu'en milieu neutre (v. p. 15). Il semble que l'acétate neutre se conduit comme un acide, ce qui peut s'expliquer par une hydrolyse partielle de ce sel.

G. Variable : Température.

Il y a peu de choses à ajouter à ce que nous avons publié en

1. Ces calculs ne s'appliquent qu'à l'acétate neutre qui est en excès sur celui que renferme l'acétate tribasique. Nous ne pouvons déterminer la part qu'exerce le sel neutre indispensable à la dissolution de l'oxyde basique de l'acétate tribasique.

1914. Dans notre mémoire, nous disions : « L'influence de la température se manifeste par une diminution du rendement en bioxyde résiduel et par une plus grande vitesse de catalyse de l'eau oxygénée. Cette influence est surtout sensible entre 50 et 70°; au-delà de 70°, le rendement semble demeurer constant. »

De nouvelles expériences ont confirmé ces résultats. Bornons-nous à citer une série d'essais : les réactifs sont chauffés à la température désirée et mélangés; la température du mélange est notée aussitôt et la chauffe est maintenue jusqu'à destruction complète de l'eau oxygénée.

Solution type de $A.2PbO = 40$ cc.; H_2O_2 (0 mol. gr. 9375 p. lit.);
volume constant = 60 cc.

Température.	30°	43°	52°	65°
PbO^2 résiduel (gr.).	0.2718	0.2551	0.2460	0.2312
Température.	72°	80°	93°	100°
PbO^2 résiduel (gr.).	0.2186	0.2207	0.2051	0.2152

Nous avons essayé de déterminer l'influence de la température sur chacune des phases de la réaction. Pour cela, l'acétate basique est ajouté à l'eau oxygénée et le mélange est porté aussi rapidement que possible à la température voulue.

Solution type de $A.2PbO = 40$ cc.; H_2O_2 (0 mol. gr. 925 p. lit.). = 50 cc.;
volume constant = 90 cc.

Température.	28°	53°	70°	85°	100°
PbO^2 résiduel (gr.).	0.2858	0.2889	0.2804	0.2742	0.2928

Notons que lorsqu'on chauffe les liquides soit avant, soit après leur mélange, le bioxyde de plomb est précipité en grande partie.

Les derniers essais nous montrent que la température semble sans influence sur la seconde phase de la réaction. Cependant le fait que les quantités de bioxyde de plomb sont très voisines ne prouve pas que la température soit absolument sans influence sur la seconde phase de la réaction. En effet, la décomposition de l'eau oxygénée étant très rapide, la plus grande partie de ce réactif est détruite quand on atteint la température voulue.

De l'ensemble de ces expériences, nous pouvons conclure que

sous l'influence de températures croissantes, la quantité de bioxyde de plomb résiduel diminue et tend vers une limite qui paraît être atteinte vers 70°. L'influence de la température ne semble se manifester que sur la première phase de la réaction.

H. Variable : H²O.

Pour les raisons que nous avons exposées au début de cette partie, les résultats de nouvelles expériences que nous avons entreprises, sont un peu différents de ceux que nous avons publiés en 1914. Nos conclusions d'alors étaient celles-ci : « Pour des concentrations décroissantes, la quantité limite du bioxyde de plomb augmente jusqu'à une certaine valeur maxima à partir de laquelle elle semble demeurer constante. Pour les acétates bi- et tribasiques, le rendement maximum est atteint quand les sels ont subi la même dilution moléculaire. »

La façon de mélanger les liquides et la manière d'opérer leur dilution ont probablement une certaine importance. Dans toutes les expériences qui vont suivre, les réactifs : eau oxygénée et solution acéto-plombique ont été dilués chacun dans une quantité d'eau égale à la moitié du volume total et l'eau oxygénée a été versée dans la solution de l'acétate de plomb. Nous avons étudié comparativement les acétates bi- et tribasiques.

Solution type d'acétate basique = 25 cc.; H²O² (1 mol. gr. 1125 p. lit.) = 25 cc.

Volume total (cc).	100	300	600	1000	1500	2100	2800
PbO ² rési- duel (gr.).	0.1773	0.2121	0.2509	0.2808	0.2927	0.2907	0.2806
	0.1045	0.1434	0.1961	0.2360	0.2419	0.2180	0.2031

Nous pouvons déduire que pour les dilutions croissantes, les quantités de bioxyde de plomb résiduel augmentent jusqu'à une certaine limite au delà de laquelle elles semblent diminuer.

Nous disons que les quantités de bioxyde résiduel semblent diminuer car la diminution constatée pourrait être due à la perte d'une petite quantité de bioxyde dans le cours du dosage.

Nous ne retrouvons pas la relation constatée en 1914, à savoir que la limite est atteinte pour des dilutions équimoléculaires

des sels. Dans les essais ci-dessus, la limite semble plutôt atteinte pour la même dilution de l'oxyde de plomb basique (essais 5).

Si nous calculons les rendements en bioxyde de plomb, nous trouvons que :

	Essai 1	Essai 5
Pour A. 2PbO, le rendement passe de	14.83 %	à 24.49 %
— A. PbO, — de	8.74 %	à 20.24 %

Le rapport de ces rendements extrêmes est de 1.65 pour l'acétate tribasique et de 2.31 pour l'acétate bibasique. Nous souvenant que la quantité de bioxyde résiduel diminue quand la basicité augmente, nous pouvons exprimer ce résultat sous la forme : Il semble que l'effet de la dilution tende à compenser celui de la basicité.

Nous nous sommes demandé si la valeur de la dilution à partir de laquelle la quantité de bioxyde cesse d'augmenter, est influencée par la quantité d'eau oxygénée qui intervient dans la réaction. Pour répondre à cette question, nous avons fait quatre séries d'expériences. Le volume d'eau oxygénée était constant pour les essais d'une même série mais variable d'une série à l'autre; la dilution était variable pour les essais d'une même série.

Solution type d'acétate tribasique = 10 cc.; H_2O_2 (1 mol. gr. 050 p. lit.).

Volume total (cc.).	Bioxyde de plomb résiduel.			
	Série I. (H_2O_2 = 5 cc.).	Série II. (H_2O_2 = 10 cc.).	Série III. (H_2O_2 = 20 cc.).	Série IV. (H_2O_2 = 40 cc.).
100	0.0717	0.0777	0.0806	0.0960
300	0.0926	0.1016	0.0995	0.0987
500	0.0956	0.1068	0.1045	0.1095
700	0.0906	0.0981	0.1050	0.1110
1000	0.0837	0.1001	0.1000	0.1029
1400	0.0795	0.0880	0.0980	0.1035
1900	0.0697	0.0798	0.0836	0.0995

Un seul liquide a laissé déposer du bioxyde de plomb : le premier liquide de la série IV.

Nous voyons que la dilution limite a une valeur voisine de

500 cc. dans chacune des séries. Nous pouvons déduire que la quantité d'eau oxygénée ne semble pas affecter le taux de la dilution à partir de laquelle la quantité de bioxyde de plomb cesse de croître.

Nous avons, enfin, essayé d'établir la part de l'influence qu'exerce la dilution sur chacune des phases de la réaction. Dans une première série d'essais, les réactifs ont été dilués avant leur mélange; dans la seconde, ils ont été mélangés et dilués ensuite.

Solution type de $A.2PbO = 20$ cc.; H^2O^2 (0 mol. gr. 9375 p. lit.) = 50 cc.			
Volume total (cc.).	100	200	400
PbO^2 résiduel (gr.).	Dil. avant mélange.	0.1553	0.1822
	Dil. après mélange.		0.1493
			0.2070
			0.1564
Volume total (cc.).	600	800	1000
PbO^2 résiduel (gr.).	Dil. avant mélange.	0.2279	0.2309
	Dil. après mélange.	0.1564	0.1493
			0.2358
			0.1534

De ces résultats, nous concluons que l'effet de la dilution se fait seulement sentir sur la première phase de la réaction.

Nous avons tiré une conclusion identique dans l'étude de l'action de l'eau oxygénée sur les solutions alcalines d'oxyde de plomb.

I. Détermination du bioxyde de plomb formé dans la première phase de la réaction.

Nous avons utilisé la méthode qui nous a servi pour faire une détermination semblable dans la réaction de l'eau oxygénée sur les solutions alcalines d'oxyde de plomb. Dans le cas des sels basiques de plomb, les résultats obtenus par cette méthode sont illusoires du fait de la grande vitesse de catalyse de l'eau oxygénée dans la seconde phase de la réaction. Nous jugeons inutile de les publier.

J. Analogies de la réaction avec celle de l'eau oxygénée sur les solutions alcalines d'oxyde de plomb.

L'action qu'exerce l'eau oxygénée sur les solutions alcalines

d'oxyde de plomb présente certaines analogies avec celle que nous venons d'étudier.

Sur le point essentiel de ces réactions, l'analogie est complète : formation de peroxyde de plomb et action subséquente de cette substance sur l'eau oxygénée. Cette grande ressemblance est facile à concevoir. Dans les sels basiques, les liens qui unissent l'oxyde basique à la molécule neutre sont bien faibles, si faibles que l'acide carbonique les rompt avec la plus grande facilité. Dans les solutions alcalines d'oxyde de plomb, la combinaison de celui-ci avec la soude est peut-être plus fragile encore. Il en résulte que, dans l'un et l'autre cas, l'oxyde de plomb réagit individuellement sur l'eau oxygénée comme s'il était simplement dissous dans l'acétate neutre de plomb ou la soude.

Il ne s'en suit pas que ces « dissolvants » de l'oxyde de plomb ne jouent aucun rôle dans la réaction ; chacun de leur côté, ils impriment à celle-ci des modalités particulières souvent caractéristiques. Si bien que ces réactions, presque identiques dans leur principe, présentent entre elles des différences importantes.

Il n'est pas sans intérêt de rapprocher ces deux actions pour en mieux saisir les analogies et les différences ; c'est ce que nous nous proposons de faire.

Avec les solutions alcalines, le bioxyde de plomb est toujours précipité en presque totalité ; avec les acétates basiques, il est toujours dissous si le liquide est exempt d'électrolytes. La quantité de bioxyde de plomb résiduel est généralement plus élevée avec les premières qu'avec les seconds.

La vitesse de catalyse de l'eau oxygénée est beaucoup plus grande avec les acétates basiques qu'avec les solutions alcalines d'oxyde de plomb. En utilisant les solutions types d'acétate tri-basique et alcalino-plombique (lesquelles renferment 0 mol. gr. 2 de PbO basique par litre), la destruction totale de l'eau oxygénée demande 10 à 24 heures avec la première et 2 à 10 jours avec la seconde. Une des raisons ou peut-être la seule de cette différence, tient à ce que la catalyse de l'eau oxygénée se fait en milieu homogène dans le premier cas et en milieu hétérogène dans le second.

Pour les uns et les autres de ces composés plombiques, la quantité de bioxyde de plomb résiduel augmente jusqu'à une certaine limite avec la quantité d'eau oxygénée ajoutée. Au delà de cette limite, la quantité de bioxyde diminue (solutions alcalines) ou demeure constante (acétates basiques).

Que l'on parte des solutions alcalino-plombiques ou des acétates basiques, l'influence de la température se traduit par une diminution de la quantité de bioxyde résiduel. Mais tandis qu'avec les premières, le bioxyde diminue jusqu'à la température de l'ébullition, avec les seconds, il cesse de diminuer et devient constant à partir de 70° environ.

L'influence de la dilution s'exerce très différemment dans le cas des solutions alcalines ou des acétates basiques. Avec les premières, elle se traduit par une diminution de la quantité de bioxyde résiduel; avec les seconds, elle se manifeste, au contraire, par une augmentation. Dans les deux cas, les variations du bioxyde tendent vers une limite finie et la dilution n'intervient que dans la première phase de la réaction.

L'influence de la soude des solutions alcalines et celle de la molécule neutre des acétates basiques sont très comparables; l'une et l'autre interviennent dans les deux phases de la réaction et elles ont pour effet de diminuer d'une façon continue la quantité de bioxyde résiduel.

K. Propriétés de la solution de bioxyde de plomb dans les acétates basiques.

Il est remarquable que le bioxyde de plomb, formé dans l'action de l'eau oxygénée sur les acétates basiques de plomb, ne soit pas précipité. Même au début de la seconde phase, alors que la quantité de bioxyde de plomb est très élevée, peut-être voisine de la quantité théorique, pour des poids d'eau oxygénée suffisants, le mélange est toujours limpide à condition, évidemment, que la solution soit exempte d'électrolytes ou n'en renferme que des traces.

L'action de l'eau oxygénée sur une solution concentrée d'un

acétate de basicité élevée, fournit certainement le moyen de préparer les liquides les plus riches en bioxyde de plomb qui se puissent obtenir. Il était tout naturel d'étudier, fut-ce brièvement, les propriétés de ces solutions.

1° *Stabilité de la solution.* — Une solution préparée en partant d'un excès d'eau oxygénée et de la solution type d'acétate tribasique et abandonnée pendant quatorze mois à l'abri de l'air (CO^2) n'a pas laissé déposer de bioxyde de plomb. Ajoutons cependant, que dans un échantillon préparé en 1914, le bioxyde s'est séparé en partie sans que nous puissions préciser le moment où a commencé la précipitation.

L'ébullition ne l'altère pas. Évaporée à l'abri de l'acide carbonique, elle laisse un résidu jaune ou jaune brun soluble dans l'eau.

2° *Propriétés oxydantes.* — Ainsi qu'il fallait s'y attendre, nous avons reconnu que cette solution est douée de propriétés oxydantes assez énergiques. Elle met en liberté l'iode des iodures. A chaud, elle oxyde le formol et les sulfites. Contrairement à ce que nous avons annoncé en 1914, elle transforme à l'ébullition, les alcools méthylique et éthylique en aldéhydes mais l'oxydation est très lente.

Bien plus rapide est son action sur les sucres. Les sucres suivants, les seuls essayés, sont oxydés : glucose, saccharose, lactose, lévulose et maltose ; la couleur jaune de la solution disparaît après quelques minutes d'ébullition, puis il se produit une coloration brune comme lorsqu'on chauffe les sucres avec un alcali.

C'est à ses propriétés oxydantes que la solution doit de réagir sur certains réactifs de l'eau oxygénée : réactif de Bach et métaphénylène-diamine. Les colorations obtenues sont cependant faibles du fait de la modification que subissent les réactifs sous l'influence des sels de plomb.

3° *Caractère colloïdal de la solution.* — Les électrolytes en précipitent le bioxyde de plomb.

La solution agitée avec du carbonate ou du phosphate de chaux ne perd pas sensiblement du bioxyde ; mais si on l'agite avec du talc ou mieux du kaolin, corps qui donnent des suspensions à

caractère colloïdal, le bioxyde est précipité presque complètement.

La solution dialysée ne laisse passer que très difficilement le bioxyde. Si l'on soumet à la dialyse, le liquide résultant de l'action de 20 cc. d'eau oxygénée sur 40 cc. de solution type d'acétate tribasique, on peut caractériser, dans le dialysat, le plomb neutre après une heure, le plomb basique au bout de trois heures et le bioxyde de plomb seulement après vingt heures.

4° *Spectre d'absorption de la solution.* — Les solutions de bioxyde de plomb dans les acétates basiques présentent un spectre d'absorption très net. Ce spectre montre une large bande obscure se dégradant vers le rouge et couvrant les radiations les plus réfrangibles du spectre visible, du violet au bleu ou au vert suivant la concentration ou l'épaisseur du liquide.

Les observations suivantes ont été faites avec le liquide résultant de l'action de l'eau oxygénée sur la solution type d'acétate tribasique; le liquide renfermait 3 gr. 69 de bioxyde de plomb par litre.

Les valeurs de λ sont exprimées en $\mu\mu$ et correspondent au bord extérieur de la partie dégradée de la bande. Les épaisseurs du liquide sont exprimées en millimètres.

Épaisseur du liquide.	5	10	15	40	80
Valeur de λ .	510	522	533	545	573

En diluant fortement la solution précédente, on peut avoir, après addition ménagée d'acide azotique, une suspension colloïdale de bioxyde de plomb assez longuement stable pour se prêter à une observation spectroscopique. Une telle solution, renfermant 0 gr. 10 de bioxyde de plomb par litre, a donné sous une épaisseur de 40 millimètres, $\lambda = 522$.

5° *Nature de la solution.* — Sous quel état est le bioxyde de plomb dans ses solutions acéto-plombiques? Si les propriétés chimiques de la solution sont celles du bioxyde, il en est autrement d'une de ses propriétés physiques : la couleur. La couleur de la solution est bien moins intense que le permet de prévoir la concentration en bioxyde de plomb. On peut facilement mettre en évidence cette particularité en faisant réagir 2-4 gouttes d'eau oxygénée à 10 vol. sur quelques cc. d'extrait de Saturne; la réac-

tion achevée, le liquide est incolore et cependant si l'on ajoute quelques gouttes d'acide azotique, il se produit un précipité brun.

On peut se faire une idée numérique de cette différence de teintes en se reportant aux données spectrales consignées ci-dessus. Nous y voyons deux liquides dont la bande d'absorption couvre la même étendue du spectre ($\lambda = 522$) ; l'une, la solution acéto-plombique, sous une épaisseur de 10 millimètres, l'autre, la suspension colloïdale de bioxyde, sous une épaisseur de 40 millimètres ; or la concentration du premier liquide est trente-sept fois supérieure à celle du second. Si nous admettons que la solution acéto-plombique n'est pas modifiée par la dilution, nous pouvons déduire que le pouvoir absorbant de la solution acéto-plombique est neuf fois moins intense que celui d'une suspension colloïdale de même concentration.

Ce fait nous paraît être un argument suffisant pour ne pas considérer la solution acéto-plombique de bioxyde de plomb comme une solution physique ; la remarquable stabilité de la solution nous en fournit un autre.

Il nous semble qu'on peut considérer le bioxyde de plomb, des solutions résultant de l'action de l'eau oxygénée sur les acétates basiques de plomb, comme engagé dans une combinaison plomboso-plombique (type minium par exemple) dissoute à la faveur de l'acétate neutre de plomb.

Notons cependant que dans les très nombreux essais que nous avons faits, il ne nous a pas été possible de saisir des rapports simples entre les quantités de bioxyde, de protoxyde et d'acétate neutre de plomb contenues dans la solution.

Ajoutons en terminant, que le bioxyde de plomb se dissout faiblement dans les solutions d'acétates basiques de plomb et non dans celles de l'acétate neutre. Ainsi, 30 cc. de solution type d'acétate tribasique ont dissous 4 milligr. de bioxyde en quinze jours et 40 cc., 11 milligr. en quarante jours.

L. Mécanisme général de la réaction.

L'eau oxygénée en agissant sur les acétates basiques de plomb

a deux destinations : une partie forme du bioxyde de plomb (ou peut-être un oxyde plus oxygéné), l'autre est catalysée par celui-ci.

Il est probable que la molécule neutre de tout acétate basique participe à la catalyse de l'eau oxygénée. Comme dans l'action de l'acétate neutre de plomb sur l'eau oxygénée, celui-ci se retrouve inaltéré à la fin de la réaction, nous ne considérerons, dans ce qui va suivre, que l'oxyde de plomb basique.

Quoique nous n'ayons pas fait de détermination quantitative du peroxyde primitif, il nous semble que le processus de la réaction est le suivant :

Pour des quantités d'eau oxygénée au plus égales à la quantité limite, la proportion de peroxyde primitif augmente avec celle de l'eau oxygénée et le rapport : H^2O^2 libre au début de la seconde phase/peroxyde de Pb primitif, diminue. Dans la dernière phase, le peroxyde réagit sur l'eau oxygénée, le premier de ces corps est réduit partiellement et le second, complètement.

Pour des quantités d'eau oxygénée supérieures à la quantité limite, la quantité de peroxyde primitif est la même que pour la quantité limite. On peut alors, pour expliquer le fait que le peroxyde ne diminue pas, imaginer une phase intermédiaire durant laquelle le peroxyde subit une suite ininterrompue de réductions et de reformations tant que l'eau oxygénée libre est en excès sur celle qui correspond à la quantité limite. Dans le cours de cette phase, la quantité de peroxyde demeure constante et, conséquemment, la destruction de l'eau oxygénée s'y poursuit suivant un mécanisme purement catalytique. Quand la quantité d'eau oxygénée libre est devenue égale à celle qui correspond à l'emploi de la quantité limite, la seconde phase de la réaction, qui devient ici une troisième phase, se déroule comme dans le premier cas.

M. Résumé de l'action de H^2O^2 sur les sels de plomb.

Sels neutres	{	D'une manière générale, avec H^2O^2 concentrée (100 vol.), la catalyse est intense avec les sels organiques solubles et faible avec les sels minéraux et les sels organiques insolubles.

		Deux phases dans la réaction : 1°, formation de PbO^2 (ou peut-être d'un oxyde plus oxygéné); 2°, catalyse de H^2O^2 et réduction partielle de PbO^2 .	
Sels	La quantité	augmente	1°, en présence d'un électrolyte.
			2°, avec la masse de H^2O^2 , jusqu'à une certaine limite au delà de laquelle elle semble demeurer constante.
basiques	de PbO^2		3°, avec la masse d'acétate basique.
			4°, avec la masse d'eau, jusqu'à une certaine limite; l'influence de l'eau se fait seulement sentir dans la première phase de la réaction.
(acétates)	résiduel	diminue	1°, avec la température et tend vers une limite qui est atteinte vers 70°; l'influence de la température ne semble se manifester que dans la première phase de la réaction.
			2°, avec la basicité du sel, autrement dit quand augmente la proportion d'acétate neutre contenu dans le sel basique; l'influence de l'acétate neutre se manifeste principalement dans la seconde phase de la réaction.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Des conclusions particulières énoncées dans le cours de ce travail, nous pouvons tirer les conclusions générales suivantes :

1° En milieu neutre ou alcalin, une quantité finie de bioxyde ou d'orthoplombate de plomb peut théoriquement décomposer une masse infinie d'eau oxygénée. Durant cette action catalytique, le bioxyde ou l'orthoplombate sont partiellement réduits à l'état de protoxyde.

En milieu nitrique, la réaction bien connue du bioxyde de plomb sur l'eau oxygénée, se fait suivant l'équation :



d'une part, si l'eau oxygénée et l'acide sont employés en quantité théorique; d'autre part, si l'eau oxygénée et l'acide étant employés en excès, la quantité d'acide est au moins équivalente à celle de l'eau oxygénée et que le mélange est agité. Dans tous les autres cas, la réaction n'est pas quantitative : une partie de l'eau oxygénée est décomposée catalytiquement par le bioxyde de plomb.

2° L'action catalytique exercée par le plomb et ses composés (ne renfermant pas de bioxyde de plomb) est due, dans certains cas, ou semble due, dans les autres cas, à du bioxyde de plomb (ou un oxyde plus oxygéné) formé dans une action préalable de l'eau oxygénée sur le plomb ou le composé plombique.

La réaction se déroule donc en deux phases : dans la première, il se forme du bioxyde de plomb; dans la seconde, le bioxyde décompose catalytiquement l'eau oxygénée suivant le mécanisme qui lui est propre.

Dans un seul cas (sels neutres), le bioxyde formé dans la pre-

mière phase, disparaît complètement dans le cours de la seconde. Dans les autres cas, une partie du bioxyde subsiste quand la réaction est achevée (bioxyde résiduel).

Dans des conditions expérimentales aussi analogues que possible, la quantité de bioxyde résiduel varie suivant la substance qui réagit sur l'eau oxygénée; elle croît du premier au dernier des corps suivants : plomb, protoxyde de plomb, hydrate de protoxyde de plomb, sels basiques solubles, sels basiques solubles en présence d'électrolytes, solutions alcalines d'oxyde de plomb. Le caractère catalytique de la réaction décroît donc quand on passe du premier au dernier de ces corps.

L'eau oxygénée en réagissant en proportion suffisante sur les solutions alcalines de protoxyde de plomb, donne dans la première phase de la réaction un oxyde de plomb plus riche en oxygène que le bioxyde.

3° En présence d'ammoniaque, quand on fait réagir le plomb ou ses oxydes sur l'eau oxygénée, la quantité de bioxyde résiduel est sensiblement la même qu'en milieu neutre.

4° L'influence de la température s'exerce différemment suivant le composé du plomb qui réagit sur l'eau oxygénée; dans certains cas (bioxyde et orthoplombate de plomb en milieu neutre) la quantité de bioxyde résiduel ne semble pas varier quand on élève la température; dans d'autres cas (plomb et ses oxydes en milieu alcalin, sels basiques) la quantité de bioxyde résiduel diminue quand la température s'élève.

5° Pour des quantités croissantes d'eau oxygénée agissant sur le plomb ou composés (autres que le bioxyde et l'orthoplombate) la quantité de bioxyde résiduel augmente jusqu'à une certaine limite; au-delà de cette limite, la quantité de bioxyde résiduel diminue (solutions alcalines de protoxyde de plomb) ou demeure à peu près constante (plomb en milieu sodique, acétates basiques).

6° Pour une même quantité d'eau oxygénée, la quantité de bioxyde résiduel augmente avec la masse du plomb ou du composé plombique mais sans lui être proportionnelle.

7° Sous l'influence de dilutions croissantes, la quantité de bioxyde résiduel :

(a), ne varie pas sensiblement (bioxyde en milieu sodique);

(b), augmente jusqu'à un maximum et diminue ensuite (plomb en milieu sodique);

(c), augmente jusqu'à une certaine limite au-delà de laquelle elle semble diminuer (acétates basiques);

(d), diminue jusqu'à une certaine limite au delà de laquelle elle demeure à peu près constante (solutions alcalines de protoxyde de plomb);

(e), diminue d'une façon continue (bioxyde en milieu neutre).

L'influence de la dilution ne s'exerce que sur la première phase de la réaction dans le cas des solutions alcalines de protoxyde de plomb et des acétates basiques.

8° Quand l'eau oxygénée réagit sur le protoxyde de plomb dissous (solutions alcalines, acétates basiques) la quantité de bioxyde résiduel décroît quand la concentration du « dissolvant » (soude, acétate neutre) augmente.

Vu, bon à imprimer :

Le Président de la Thèse,

LEBEAU

Vu :

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,

H. GAUTIER

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL

